

鑄鐵鑄物に於ける氣泡及び引け巢發生の 理論及び其の實證(前編)

(日本鐵鋼協會第27回講演大會講演 昭. 17. 4. 東京)

眞 殿 統*

THE THEORY OF GROWTH OF BLOW HOLES AND SHRINKAGE CAVITIES IN IRON CASTINGS AND ITS EVIDENCES

Osamu Madono

SYNOPSIS:—Knowledge of the characteristics of the vapor tension of gas dissolved in the molten bath is primarily needed for dealing with the growth of blow holes and shrinkage cavities in cast iron. For instance, the boiling condition of the molten bath develops in case the total vapor tension has excelled the total external pressure consisting of the atmospheric and liquid pressures. In other words, blow holes appear in the molten bath, where

$$P^{CO} + P^{N_2} + P^{H_2} > 1 + \frac{h}{132} \text{ (atm).}$$

The vapor tension of the dissolved gas varies with the change of temperatures. Above all, the change at the instant of solidification is predominant. At first, P^{CO} causes segregations at the solidification stage and enhances the gas pressure, the increase of which is, however, checked by the coexistent Si at a certain pressure (Fig. 2.). Nextly P^{N_2} tends to increase with cooling of the molten pig, but on the contrary does not cause segregations at the solidification stage. Therefore it does not increase the vapour pressure in solidification. Thirdly segregations are most prominent in P^{H_2} and its vapour pressure remarkably increases with the process of solidification. Therefore, while the P^{H_2} at the ordinary melting stage is as low as below 0.05 atm, the pressure at the solidification stage becomes as high as 0.5 atm, causing the boiling of the molten pig (Fig. 7.). The author gives some interesting explanations by combining the characteristics of the abovementioned three kinds of vapor tensions with the growth of blow holes and shrinkage cavities in cast iron.

目 次

I. 熔鉄に於ける氣體の溶解度とその蒸氣壓

1. 序 言
2. 熔鉄に於ける氣體の溶解とその蒸氣壓
3. 蒸發と沸騰との差異
4. 酸素, 窒素, 水素が共存する場合に於ける氣體の溶解度と飽和條件
5. 熔鉄に於ける溶解氣體の蒸氣壓とその實測値
6. 熔鉄に於ける酸素の溶解度と一酸化炭素の最高蒸氣壓
7. 冷却凝固過程に於ける一酸化炭素蒸氣壓の變化
8. 鑄鐵に於ける窒素の溶解度と其の蒸氣壓
9. 鑄鐵に於ける水素の溶解度と其の蒸氣壓

II. 鑄鐵の熔融方法及氣體の溶解に關する諸條件

1. 熔鉄中の溶解氣體とその由來
2. 鉄鐵及び合金鐵中に含まれてゐる氣體
3. 熔融溫度と熔落ちの氣體溶解量
4. 鑄鐵の熔融方法及溶解氣體との關係
 - (a) キュボラによる熔融 (b) 電氣爐による熔融
5. 熔鉄湯面に於ける還元氣層の生成
6. 還元氣層の組成と氣體の溶解條件
7. 湯面に於ける酸化皮膜の生成と氣體の溶解條件

8. キュボラに於ける爐氣狀況と水蒸氣壓
 9. 電氣爐熔融に於ける造滓と氣體の溶解
 10. 取鍋中の水分, 熔融溫度其他
- III. 鑄物に於ける氣泡の發生
- IV. 鑄物に於ける引け巢の發生
- V. 實驗及び現場操業に即せる研究

I. 熔鉄に於ける氣體の溶解度と その蒸氣壓

1. 序 言

鑄物と云へば直ちに鑄巢を聯想する。それ程に兩者の間の宿縁には深い繋りがある。鑄物に於ける不良廢品の原因の過半數が鑄巢であると云ふ事實を擧げるまでもなく鑄巢は鑄物技術者にとつて最大の悩みの種である。然も鑄巢はその發生原因が明白ならざるために防止策も今尙完全を期し得られない。尤も鑄型又は鑄物の設計が不良なるために生じた鑄巢であればその原因を確めて防止策を講ずることが大體出来る。然し實際に遭遇する困難はそのやうに原因の察知されるものよりも寧ろ原因の分らない鑄巢が意表を

* 理化學研究所

突いて現れるところに在る。例へば同一の品物を同様な注意を拂つて鑄造したにも拘らず時により鑄巢が夥しく發生する。さうかと思ふと別段變つた良い方法をとつてはゐないのに鑄巢の發生が止まり不思議に思はれることもある。

つまり鑄巢の中にはその發生原因が明らかなものもあるが夫れ以上に原因が分り兼ねるものが多くそのために現在種々な困難を生じてゐるのである。

ところで鑄巢は大別して引け巢と氣泡とに分けられる。兩者の中で氣泡は鑄型からも由來するがそれと共に熔湯中の溶解氣體が固まる際に氣泡になつて出る。特に水素の存在が氣泡の發生に重要な關係をもつと云ふこと或ひは酸素、窒素も相當量溶解してゐるならば氣泡を作るであらうと云ふこと等は今迄の研究で或程度分つてゐる。然しそのやうな研究も從來は概ね大體の見當を付けたと云ふ程度であつて、鑄物に於ける氣泡の發生現象をより組織的に研究せるものは無いやうである。

一方引け巢の發生は氣泡以上に難しい問題である。そして引け巢に就いては今迄現場的に押湯等を工夫することによりその防止策の研究が絶えず行はれて來た。然し乍らそれでは引け巢は如何なる原因によつて發生するのかと云ふ肝腎な點になると現在尙説明が出來てゐない。尤も引け巢は金屬が凝固する際に必ず收縮すると云ふ本質に基づくもので或程度不可避的なものであるとする考へ方はある。然しそのやうに單純な概念のみを以て理解しようとするには同現象が餘りに複雑であり過ぎるやうに思はれる。

例へば同一の品物を鑄込む場合に於て既知條件は殆ど違はないにも拘らず熔湯の由來が異なると必らず引け巢の出來易いものと然らざるものが現れる。而して熔湯が凝固する際の熱傳導と收縮とからだけで引け巢の發生を物理的に説明しようとする今迄の考へ方では、このやうに熔湯自身に引け巢の出來易い性質然らざる性質が與へられてゐると云ふ大切な事實の説明が出來ない。依つて引け巢の發生に關しては從來の粗朴な概念を一旦清算して新しく吟味し直すことが是非必要と云へる。そこで本論文の目的とするところは熔湯が凝固する過程に起る種々なる變化を物理的のみでなく同時に化學的にも正しく吟味し直して鑄物に於ける最大の難問を解きたいと思ふのである。そして其様な點を論ずるとなると問題は必然的に熔湯中の溶解氣體の行動に集中する。

こゝで結論を先に述べて置くならば氣泡は勿論のこと更

に引け巢の發生も熔湯中の溶解氣體に密接な關係がある。言換へると熔湯中に氣體が全く溶解してゐないならば引け巢は絶対にと云つて良い位出來ないのである。而して今迄に於ても引け巢が不測的に發生する現象を多數經驗せる鑄造技術者の中にそのやうな不測現象が熔湯中の溶解氣體に依るのではないかと想像した人達もあつた。然しそのやうな想像は理論的考究を缺いてゐたため單なる想像の域を脱せず確信が持てなかつたやうに思はれる。そこで著者はそのやうな點を詳細に論じ鑄巢の發生に關する正しい理論を與へたいと思ふ。

2. 熔銑に於ける氣體の溶解とその蒸氣壓

氣泡及び引け巢の發生現象を明瞭にするには先づ熔銑に於ける溶解氣體の性質を良く知る必要がある。熔銑中に相當多量の氣體が溶解してゐると云ふことは周知の事實であるが、そのやうな溶解氣體の性質と行動とに關しては必ずしも正しい知識が得られてゐると云へない。唯現象としてはキヌボラから流出する熔湯面から火花が飛び或ひは内部から氣泡が浮び上り熔湯が躍つたりする現象が觀察され熔湯中に氣體が溶解してをりそれが冷却凝固に際して放出されるものであることが確められてゐる。然し正しい組織的知識は未だに缺かれてゐる。

そのやうな中で獨り Piwowarsky¹⁾ は 10 年も以前に熔銑中の溶解氣體に關する定量的研究を行つてゐる。又最近になつて石川博士及び山下氏²⁾, Buchanan³⁾ 等の貴重な研究が發表され漸く熔銑中の溶解氣體に關する具體的論議が可能になつて來た。然もこゝで銘記して置きたいことは同じく熔湯中の氣體を取扱ふのではあるが鋼の場合と鑄鐵の場合とではその取扱ひ方に大きな差異があると云ふことである。それは同じく溶解氣體を問題にするのであるが熔鋼に於ては氣體の溶解度即ち溶解せる氣體の絶対値を問題にする。乃ち氣體が何 % 溶込んでゐるか云ふ事が知りたい。ところが鑄鐵になるとその點で目的の對象が異なり氣體の溶解度そのものは餘り問題にする必要がない。と云ふのは鋼に於ては例へば酸素が何 % 溶込んでゐるか云ふ絶対値を知ることが脱酸剤の添加量を定める上に或ひは鋼塊中の脱酸生成物の性質、多寡、或ひは分布状態を正しく知るに必要である。依つて今日熔鋼中の氣體を定量的に分析する研究が盛んに行はれてゐる。

一方鑄鐵に於てもその中に含有されてゐる氣體の絶対量の材質に及ぼす影響が無い譯ではない。然し鋼に比較すれば材質的に餘程劣り従つてその内部の微量な不純物の影響

も鈍感にしか現はれない。鑄鐵に於ては氣體の溶解度に関し大體が見當がついてゐるだけで充分なのである。それでは溶解度以外に何を知り何を問題にすれば良いのかと云ふと夫れは次に説明する如く熔銑に於ける溶解氣體の蒸氣壓が對象となる。特に之れから問題にしようとする氣泡及び引け巢の發生なる現象はそのやうな蒸氣壓の高低によつて生起するものであり少くとも其處では溶解度なる絶對値は問題にしないで良い。依つて次に先づそのやうな蒸氣壓なるものを説明しそのやうな概念が正しく納得されるならば以下に述べる氣泡及び引け巢發生の現象が自ら理解されると云ふことを示さうと思ふ。

Piwowsky, 石川博士及び山下氏, Buchanan 等の研究により確められた如く熔銑中には常に酸素, 窒素及び水素の3者が溶込んでをりそれ等の氣體は熔銑の冷却凝固時にその一部が夫々 CO , N_2 及び H_2 となつて逃げる。そこで今氣相對液相なる一般の場合を考へる。更にそのやうな不均一系に平衡が成立つてゐるとすればそこに Henry の法則又はそれを普遍化した Sievert の法則が適用される。即ち氣壓と溶液に於ける氣體の濃度との間に或關係が成立つ。そこで氣相に於ける CO , N_2 及び H_2 なる3者の各分壓を夫々 P_{CO} , P_{N_2} 及び P_{H_2} とし熔銑中に於ける3者の各濃度 (CO は $[O]$ として) を $[O]$, $[N]$ 及び $[H]$ とする。さうすると平衡状態に於て次の如き式が成立つ。

$$P_{CO} = k_O [O] \cdots \cdots (1)$$

$$P_{N_2} = k_N [N]^2 \cdots \cdots (2)$$

$$P_{H_2} = k_H [H]^2 \cdots \cdots (3)$$

こゝで k_O , k_N 及び k_H なる平衡恒数は今日尙直接に實測されてをらず、依つて分壓と溶解度との關係を定量的に正確に知ることは出来ない。然し熔鋼の領域に於ける實測値を参照して熔銑の領域に於ける各恒数の見當をつけることは出来る。ところで此様な平衡恒数が未知であると云ふ事實が熔銑中の氣體を論ずる場合に大きな支障になるかと云ふに左様にはならないのである。それは以下に論ずる説明によつてその理由が明らかになると思ふが、結局上に述べた如く我々がこれから問題にするのは氣體の溶解度ではなくしてその蒸氣壓であると云ふところにその理由が存する。

とも角斯様にして熔銑が或組成の混合氣體と長く接觸してゐればそこに平衡が成立ち氣體の各分壓と溶解度との間に上記の如き關係が保たれる。然し一般に平衡が完全に成立つには或程度長い時間を要するから氣相に於ける CO ,

N_2 或いは H_2 等の分壓が與へられれば即座に各氣體の溶解濃度が定められると云ふ程速かには反應が起らない。依つて氣壓と溶解濃度との關係を常に平衡状態に在るものとして考へることは出来ない。處で斯様に平衡が成立たないと云ふ場合には我々は先づ氣體を考へ次にそれが熔銑中に溶解して行く過程を考へてゐる。其處で今度は考へ方を變へ先に溶解氣體を考へそれが熔銑から出て行く逆過程を考へれば如何になるであらうか。尙そのやうな逆過程とは例へば熔銑を真空中に放置せる場合であつて溶解氣體は氣泡となつて熔銑から氣相へと逃げる。

今斯様な逆過程を吟味するため石英容器内で熔融せる鑄鐵の湯面に最初一酸化炭素, 窒素, 水素よりなる還元性の氣體を通じて暫く放置する。次に容器内を徐々に減壓してみる。さうすると減壓と共に熔銑中から氣泡が發生し尙減壓の度を高めると熔湯の沸騰するのが良く觀察される。且湯面の泡立ちは減壓後直ちに起り短時間にして靜止する。處でこのやうな實驗によつて知られる最も大切なことは熔銑中に氣體が溶解してゐる場合湯面を減壓すれば氣體の一部が速かに逃げ、且氣壓と濃度との間に或平衡を保たうとする傾向があると云ふ事實である。一方之れに對し氣體が熔銑中の溶込む速さに就いては同實驗に於ても觀察されるやうに餘り速かではない。而してかゝる事實は熔銑に限らず例へば炭酸ガスの水溶液の場合にもみられることで 1 atm の炭酸ガスの下に水を置いても短時間内には飽和濃度に達し難い。然し逆に 1 atm の炭酸ガスによつて既に飽和された炭酸水を 1 atm 以下に減壓した場合には直ちに炭酸ガスの沸騰が起る。

其處で次に熔銑から氣體が逃げ出す場合の條件を考へる。例へば窒素が熔銑中に溶解してゐたとしてそれが逆に逃げ出す場合も考へる。さうするとその條件は上述の炭酸水の場合に等しく 1 atm の窒素で飽和せる熔銑は氣壓が 1 atm 以下になれば窒素は外に逃出す。而して一般に或濃度 $[N]$ が與へられるならばそれに對應して

$$P'_{N_2} = k_N [N]^2 \cdots \cdots (4)$$

なる窒素の平衡氣壓が考へられ若し外壓が其様な平衡氣壓 P'_{N_2} よりも低くなれば直ちに窒素が發生するのである。即ち斯様な意味に於て熔銑中の溶解窒素はその濃度 $[N]$ に對應して P'_{N_2} なる蒸氣壓を有すると云ふことが云へる。而してその蒸氣壓 P'_{N_2} は湯面に働く外壓 P_{N_2} とは普通區別される可きもので両者は一般に相等しくない。唯平衡状態に於てのみ両者が相等しくなり

$$P_{N_2} = P'_{N_2}$$

となる。此場合若し外の窒素分壓 P_{N_2} が P'_{N_2} より高く

$$P_{N_2} > P'_{N_2}$$

なれば窒素が猶外から熔銑中へ溶込まうとする。反對に

$$P_{N_2} < P'_{N_2}$$

なる場合には熔銑中に於ける蒸氣壓が外壓よりも高いことを示し窒素は熔銑からその一部が逃出す。結局溶解氣體の蒸氣壓と云ふのはその濃度に對應して考へられる内壓であつて溶液に於ける氣體の出入りを論ずるには濃度を對象とするよりも斯様な蒸氣壓なるものを考へて論じた方が分り易いと思ふ。つまり外壓對濃度として氣相對液相の關係を論ずるよりも外壓對蒸氣壓として氣體の出入、平衡狀態を論じた方がディメンションが一致してゐるだけ便利ではないかと云ふ譯である。猶酸素、水素に就いても同様でその熔銑中に於ける濃度に對應して

$$P'_{CO} = k_O [O] \cdot [C] \dots \dots \dots (5)$$

$$P'_{H_2} = k_H [H] \dots \dots \dots (6)$$

なる如き蒸氣壓が考へられ氣體出入の條件も窒素の場合と同様に氣相に於ける一酸化炭素、水素の分壓が

$$P_{CO} > P'_{CO}, P_{H_2} > P'_{H_2}$$

なる時は外から酸素、水素が溶込まうとする。反對に

$$P_{CO} < P'_{CO}, P_{H_2} < P'_{H_2}$$

なれば中から外へ氣體が逃げるのである。

3. 蒸發と沸騰との差異

斯様に氣體が熔銑中に溶込む場合の條件は先づ個々の氣體に就いて

$$P_{CO} > P'_{CO}, P_{N_2} > P'_{N_2}, P_{H_2} > P'_{H_2}$$

$$P'_{CO} = k_O [O] \cdot [C]$$

$$P'_{N_2} = k_N [N]^2$$

$$P'_{H_2} = k_H [H]^2$$

なる關係式で示される。そこで次に外の氣體が一種類でなく一酸化炭素、窒素、水素の3者が混合してゐる場合或いはその他の異種氣體が共存してゐる場合を考へる。ところで一般に混合氣體が溶液との間に平衡を保つ場合を律する法則によれば各成分氣體の分壓對その溶解度なる關係は共存する他の氣體の影響を受けない。即ち平衡が成立つた場合

$$P_{CO} = k_O [O] \cdot [C], P_{N_2} = k_N [N]^2$$

$$P_{H_2} = k_H [H]^2$$

なる平衡恒数は各氣體が單獨に存在せる場合のそれと相等しい。従つて各濃度に對應して考へられる蒸氣壓も亦共存

する他氣體若しくは他成分の影響を受けず、各濃度が與へられるならばそれに對應して常に或定まつた蒸氣壓が考へられる。依つて上記の如き氣體が溶込む場合の條件も混合氣體に就いてそのままに適用されるのである。即ち溶解過程に就いては各分壓對各蒸氣壓の關係に於てそれを論ずれば良いのである。

一方溶解に對して氣體が熔銑から外へ逸出する場合を考へる。その場合には溶解現象と異なり非常に大切な事實として氣體の逸出する形式に區別さる可き2形式があることを先づ知らなければならない。それは結局蒸發と沸騰とを區別すると云ふことに歸するのであるが熔銑に於ける氣體の行動を明らかにするにはそのやうな兩者を嚴密に區別する必要がある。先づ蒸發現象は熔銑の湯面から氣體が靜かに逃げて行く變化であつて例へば炭酸水を大氣中に放置するとき徐々に CO_2 が逸出し無味になる現象と同様なものである。一方沸騰現象は湯面のみならず湯の内部に於ても氣泡を生じ所謂湯が沸く現象を指示し炭酸水の例で云へばその湯面を減壓し盛んに CO_2 の泡立ちを生ぜしめた場合がそれである。

そこで先づ溶液の表面に於て蒸發が起る條件を考へるとそれは氣體が溶解する場合と正反對に

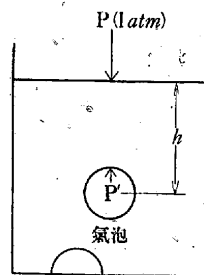
$$P_{CO} < P'_{CO}, P_{N_2} < P'_{N_2}, P_{H_2} < P'_{H_2}$$

なる如き場合であることが分る。且熔銑に於ける各成分氣體の蒸氣分壓に就いて各々が獨立にその蒸發條件を有つ。

つまり $P_{CO} < P'_{CO}$ とすれば假りに

$$P_{N_2} > P'_{N_2}, P_{H_2} > P'_{H_2}$$

であつても CO の蒸發が行はれるのであつてその蒸發は他の共存成分によつて支配されない。そしてそのやうな蒸發は $P_{CO} = P'_{CO}$ になるまでは中止されない。



熔銑の沸騰現象

たゞ此場合に蒸發は熔銑の表面に於てのみ行はれるから氣體逸出の速さは緩慢であり容易に平衡に達し難い。又前述の如く氣體の溶解速度もそれ程速くない。従つて湯面を介して溶解と逸出とが行はれてゐる限り反應速度は遅く平衡は却々成立たない。

一方沸騰となると條件が蒸發と全く異なつて来る。例へば炭酸水に就いて沸騰の條件を考へると

$$P'_{CO_2} + P'_{H_2O} > 1 + \frac{h}{1,000} \text{ (atm)}$$

此處で h は cm 單位である。即ち炭酸水が沸騰するのはその CO_2 及び水の蒸氣壓の和が大氣壓に液壓を加へたものよりも大きくなつた場合である。それと同様に熔銑中に溶解してゐる氣體が沸騰を起す條件は

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} > 1 + \frac{h}{132} \text{ (atm)} \dots\dots(7)$$

なる方程式で與へられる。即ち3蒸氣壓の總和が大氣壓に液壓を加へた壓力よりも大きくなつた場合に熔湯内部に氣泡が生じ沸騰が起る。而して斯様な條件は蒸發が氣體各個の分壓關係に依つて起るものなるに比して3氣體の蒸氣全壓が大氣壓に液壓を加へた全外壓を越えるか否かによつて沸騰の條件が與へられると云ふところに全くの相違點がある。つまり沸騰に関しては個々の氣體の蒸氣分壓の大小は問題にならず常に蒸氣全壓のみが重要である。又湯面の外氣如何によつて沸騰の條件が左右されず氣相の組成は沸騰作用に無影響であると云ふ點も大切である。

例へば個々の氣體に就いて外氣中に於ける分壓と熔銑中に於ける蒸氣分壓とを比較せる場合に

$$P_{CO} > P'_{CO}, P_{N_2} < P'_{N_2}, P_{H_2} < P'_{H_2}$$

なる如き關係が成立つてゐたとして全壓に於ては

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} > 1 + \frac{h}{132}$$

となり沸騰を起す場合もある譯である。即ち熔銑中に於て氣泡が生じ沸騰が起るか否かは外氣との間の平衡如何に全く關係しない。猶上記の沸騰條件は大氣壓下に於けるものであるが湯面に作用する氣壓が變れば當然その條件が異なつて來る。一般に湯面の氣壓を P_{atm} とすればそのやうな條件は

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} > P + \frac{h}{132}$$

即ち全蒸氣壓が一定なる場合には減壓によつて沸騰が起る。そして眞空にすれば熔銑中の氣體はその大部分が排氣されることが諒解される。斯様にして熔銑が沸騰を起す條件が與へられるならば反對に沸騰を起さぬ條件が

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} \leq 1 + \frac{h}{132} \dots\dots(8)$$

なる關係によつて與へられると云ふことは容易く諒承されよう。而して此様な場合には湯面を介して蒸發と溶解とが行はれ外氣相と熔銑との間に完全な平衡が成立つまでその反應が續けられる。

4. 酸素, 窒素, 水素が共存する場合に於ける氣體の溶解度と飽和條件

前節に於て我々は熔銑が沸騰を起す條件を明らかにしたのであるがその條件は同時に熔銑に於ける氣體の溶解度に對し重要な意味を有してゐる。と云ふのは熔銑が沸騰を起す場合は即ちその中に溶解してゐる氣體が飽和濃度以上に過剩になつたと云ふことを示してゐる。言換へると氣體の飽和濃度はそのやうな沸騰作用に依つて制限を受ける。即ち沸騰が起らないためには熔銑に於ける全蒸氣壓に就いて

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} \leq 1 + \frac{h}{132} \dots\dots(8)$$

なる條件が満足されてゐなければならぬ。ところで氣體は湯面を通じて溶込む故液壓の項はなくなる。よつて氣體の飽和條件は全蒸氣壓が大氣壓に等しき場合

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} = 1 \dots\dots(9)$$

となる。即ち O, N, H なる3者の溶解度は互に共存する他氣體によつて影響を受ける。つまり例へば N, H が共存してゐるならば O の飽和濃度はそれだけ低くなる。

今熔銑が氣體により飽和されてゐたとする。但そのやうな場合にも飽和されてゐると云ふことと熔銑が外氣相と平衡に在ると云ふこととは必ずしも一致しない事實に注意を要する。即ち氣相と蒸氣分壓との間には平衡が成立つてをらず例へば

$$P_{CO} > P'_{CO}, P_{N_2} < P'_{N_2}, P_{H_2} < P'_{H_2}$$

なる如き場合にも

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} = 1$$

なる飽和條件が既に成立ち得る。依つてそのやうな場合には最早氣體の溶解が行はれないかと云ふに左様ではないのであつて P_{CO} が P'_{CO} よりも大きい限りは O の溶解が行はれる可きである。然しその溶解は飽和熔銑に對しては行はれるのであるから O が溶込み、その結果

$$P'_{CO} = k_o [O] \cdot [C]$$

なる關係により CO の蒸氣壓が増加する。従つて全蒸氣壓が一定なる可き條件により他の氣體の蒸氣壓 P'_{N_2}, P'_{H_2} がそれだけ減壓せねばならない。即ち飽和熔銑に更に氣體が溶込む場合にはその氣體の溶解と同時に他の共存する氣體の蒸發がそれに伴ふ。而してそのやうな溶解と蒸發が行はれてゐる間に於ても全蒸氣壓は大氣壓に等しい定壓を保持するのである。これに對し熔銑が不飽和なる場合即ち全蒸氣壓が大氣壓以下なるときは

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} < 1$$

にして [O], [H], [N] 及び [C] の増加は各々獨立にそれを行ふことが可能である。即ち [O], [H], [C] 等の濃度を變化させることなくして [N] を増加し得ると云ふが如きことである。つまり各氣體の溶解が共存する他の氣體に無關係に行はれる。

畢竟熔銑の飽和状態と平衡状態とは別個に考へるべきものであると云ふのが此處での結論である。平衡状態と云ふのは外氣相と熔銑との間に特に

$$P_{CO} = P'_{CO}, \quad P_{N_2} = P'_{N_2}, \quad P_{H_2} = P'_{H_2}$$

なる等式が完全に成立つた場合である。よつて上述の飽和状態とは必ずしも一致しない。但平衡状態は必ず飽和状態に一致するとは云へるのであつて成立たないのはその逆關係である。然も一般には後に述べるやうな種々なる條件によつて熔銑が平衡状態に達する以前に於て飽和状態になる場合が多い。従つて平衡状態を問題にするよりも飽和状態に於ける氣體の出入を論ずる場合の方がずつと多いのである。即ち飽和状態に於ても平衡が未だ成立つてゐない限り蒸發と溶解とが續行するからそのやうな反應に就いて多くの問題が存する。又鑄物に關する限り最も重要な問題は熔銑の飽和、不飽和と云ふ點に在りその意味で熔銑の飽和條件を銘記することは最も必要と思ふ。

5. 熔銑に於ける溶解氣體の蒸氣壓とその實測値

前述の如く熔銑に於ける氣體の溶解度を正確に求めた研究は未だにない。従つて平衡状態に於て如何程の氣體が溶解するかと云ふ絶對値は分らない。之に對し溶解氣體の蒸氣壓はその實測方法が比較的容易なるため充分信用出来る實測値が得られてゐる。それは最近行はれた Buchanan, 石川博士及び山下氏による分析結果であるがその方法は兩者とも同一原理によつてゐる。即ちその方法は半鐘を湯面にかぶせるか密閉容器中へ熔銑を注込み次いで容器内の壓力を大氣壓に等しく保つことに注意を拂ひながら發生する氣體を捕集し分析するのである。而してその場合發生する氣體の大部分は熔銑が凝固する際に放出されるからその分析値は凝固溫度就中共晶溫度附近に於けるものとして大體差支へなからう。

そこで斯様な實驗に於て知られるものが何を意味するかと云ふことを先づ考へねばならない。ところでその場合氣體の發生は大氣壓下に於て行はれたのであるからその際の氣體の全蒸氣壓は

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} = 1 (atm)$$

而して發生せる氣體の各分壓は即ち熔銑中に於ける氣體の蒸氣分壓に等しい道理である。何となれば發生せる氣體と熔銑との間には勿論平衡が成立つてゐる筈であるから求めた分壓がそのまま P'_{CO} , P'_{N_2} , P'_{H_2} なる蒸氣分壓を示すことになるのである。

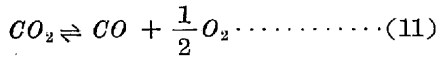
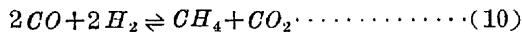
第1表 鑄鐵凝固過程に於て放出される氣體の組成 (常溫まで冷却せるのちに分析)

測定者 (a) 石川薫, 山下章兩氏		(b) Buchanan				
摘要	1匙キユボラ B地金	1匙キユボラ LC地金	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	放出量(cc)	550	578	--	--	--
溫度 (°C)	1,216~1,115	1,209~1,148	--	--	--	--
氣體組成 (%)						
CO ₂	4.1	1.1	1.22	0.76	0.43	0
O ₂	0.1	0.2	0.7	0	0.43	0
CO	19.1	15.9	11.67	12.9	23.9	9.05
H ₂	15.3	10.7	0.0	37.4	36.5	35.3
CH ₄	6.9	2.5	42.6	0.83	27.25	0
N ₂	54.5	69.6	43.8	48.1	11.47	55.6
地金分析						
T. C	3.08	3.13	3.19	3.22	3.46	3.00
Si	1.77	1.18	1.18	1.28	1.78	2.38
Mn	0.68	1.02	0.74	0.87	0.96	0.72
P	0.21	0.18	0.42	0.48	0.40	0.54
S	0.065	0.06	0.114	0.12	0.09	0.116

然し嚴密に云ふならば凝固時の溫度は一定でないし且凝固が進むにつれて各種成分及び氣體の偏析が起り濃度が異つて來る。従つて蒸氣分壓も刻々違つて來る如く想像される。併し實を云ふと後章に於て詳述する如く凝固の初期に於ては偏析が起り各氣體の蒸氣分壓が變化する。就中水素は偏析性が著しく熔銑が凝固し始めると著しくその蒸氣分壓が高まる。然しそのやうな偏析も熔銑が沸騰即ち氣泡を出し始めると共に變化が緩慢になり氣體の濃度が略一定になるものと考へられる。故に測定値が直ちに共晶溫度附近に於ける溶解氣體の蒸氣分壓を示すとは云へないけれども大約の正確な數値は與へてゐるに相違ない。そのやうな意味に於て石川博士及び山下氏が實驗された結果を参照してみる。又 Buchanan の興味深い結果をも並べる。

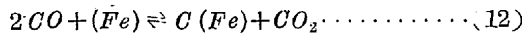
こゝで兩實驗は共にキユボラにて相當に多量熔融せる熔湯に就いて行はれたもので現場操業に即してゐる點に特に興味がある。而して兩者の實測値は何れも熔銑中には常に相當多量の氣體が溶解してをりそれが凝固時に大氣中へ放出されることを證明してゐる。唯同表に於て注意を必要とすることは放出氣體の成分として今迄論じて來た CO, N₂, H₂ 等以外に同表によれば CH₄, CO₂ 及び極く微量ではあるが O₂ なる3者が加へられてゐると云ふことである。然しその理由は判然としてゐる。即ちそれ等の氣體が發生せる溫度は 1,150°C 附近の高温であるが分析はそのやうな高

温に於て行つたものではなく常温に於てである。而して混合氣體の組成は冷却に際して變化を起すべきもので



なる如き平衡が實際に成立つ可きものである。尤も第二の解離平衡は實際上無視される程度である。又第一の平衡も 1,000°C 以上の高温では CH₄ が殆ど完全に解離して終ひ安全な状態では極く少量しか存在し得ないと云ふ既知の事實によつて高温になるとそれが著しく左方に偏すべき平衡なることを知る。つまり高温では CH₄ は殆ど存在しない。

更に CO, CO₂ に就いては熔銑中の炭素との間に



なる平衡が成立つがこの平衡も亦熔銑の如く高炭素濃度なるものに於ては殆ど完全に左方に偏すべきことが知られてゐる。従つて熔銑から發生せる直後の氣體中には CO₂ が殆ど含まれてゐない筈である。畢竟熔銑の高温に於て湯内から發生せる直後の氣體は今迄述べて來た如く CO, N₂ 及び H₂ の 3 者よりなり CH₄, CO₂, O₂ 等は極めて微量にして無視出来る。然し温度が少し降れば直ちに上記の如き反應が起り CH₄, CO₂ 等を生ずる。即ち表に見られるものはそのやうにして 2 次的に生成せるものと思はれるのである。従つて同表の分析値から高温に於ける發生氣體の組成を求めんとするには CO₂, CH₄ を當量の CO に、更に CH₄ を當量の H₂ に換算せねばならない。そのやうにして換算せるものが第 2 表である。

第 2 表 鑄鐵凝固過程に於て放出される氣體の高温組成

摘要	氣體組成 (atm)			地金組成 (%)		
	CO	N ₂	H ₂	C	Si	Mn
B地金	0.29	0.46	0.25	3.08	1.77	0.68
LC地金	0.20	0.65	0.15	3.13	1.18	1.02
No. 1	0.31	0.23	0.46	3.19	1.18	0.74
No. 2	0.40	0.33	0.27	3.22	1.28	0.87
No. 3	0.34	0.07	0.59	3.46	1.78	0.96
No. 4	0.09	0.56	0.35	3.00	2.38	0.72

此様にして熔銑に於ける溶解氣體の蒸氣壓は比較的簡單なるも信用の出来る方法によつて實測することが可能である。即ち第 2 表の分析組成をその儘 atm 單位で表はせばそれが蒸氣壓を示すことになる。猶同表によると成分組成を同じくする熔銑に於ても銑鐵の來歴、熔解方法等が異なれば發生する氣體の分析組成が種々變ることを知る。而してその事實は先に述べた如き熔銑對外氣相の關係が普通は猶平衡に達してをらないと云ふことを示すものである。

然し大氣壓の下に於て氣體が發生して來る以上飽和點には達してゐる譯である。つまり實際の熔解操業状態に於ては外氣と熔銑との間に平衡が成立つまでには至らない。然し全蒸氣壓に關し飽和状態に達してゐる場合は多いのである。依つて大體

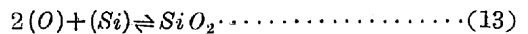
$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} = 1(atm) \dots\dots\dots(9)$$

なる條件は満足さる可きである。但その場合個々の蒸氣分壓即ち各氣體の溶解濃度は状況によつて色々に變化し得る餘裕をもつ。

6. 熔銑に於ける酸素の溶解度と酸化炭素の最高蒸氣壓

以上説明せる如く熔銑に於ける O, N, H の飽和量はそれ等 3 者の全蒸氣壓が大氣壓を越えられないと云ふ條件によつて制限を受ける。依つて各氣體の溶解度は共存する他氣體の濃度に依存する。但熔銑がもしそのやうな飽和状態に達してゐない中であればそのやうな制限が存在しない。従つて O, N, H は各々獨立にその溶解度を増加出来る。然しこゝで更に注意を要することがある。それは 3 氣體の中で O に就いてのみは上述の關係以外に別な考慮を必要とすると云ふ事實である。即ち O の溶解度は N, H, C なる成分の影響を受けるのみでなく或場合更に Si, Mn なる所謂脱酸成分の影響をも受ける。言換へると O の溶解度を制限するものは N, H, C のみでなく場合によつては其他 Si, Mn の存在をも同じく考慮の中へ入れねばならない。

そこで先づ N, H の少ない不飽和熔銑を考へその中へ外から O が溶込みその濃度が漸次増して行つたとする。さうすると O 濃度が或値まで達したときに



なる反應が起る。この反應は熔鋼、熔銑に於ける脱酸反應として周知のものであり上述の場合とは反對に O を多く溶解せる熔銑に Si を投入しても同様な反應が起る。よつてこの反應に就き平衡恒數を k_{Si} とすると

$$[O]^2 \cdot [Si] = k_{Si}, [O] = \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} \dots\dots\dots(14)$$

この關係から熔銑に於ける O の溶解度は [Si] が増すに従つて減少する。尙一般に熔銑中には Si の他に Mn も含まれてゐる。而して脱酸生成物は上記の如き單一な SiO₂ では勿論なくそれは MnO, FeO 及び SiO₂ の 3 者が或割合で融合つた珪酸鹽である。且そのやうな珪酸鹽は一定組成を持てるものでなく 3 者の混合割合は [Si], [Mn], [O]

及び生成温度の如何によつて變化する。依つて詳細には論じ難いのであるが H. Schenck,⁴⁾ Herty⁵⁾ 等の研究を参照して大體の結論を與へる。即ち鑄鐵の如く $[Si]$ の高いものにあつては Si の効果が特に著しく Mn の効果は比較的僅少である。之を k_{Si} に就いて云ふと $[Mn]$ が増せば k_{Si} が稍小さくなる。即ち $[Mn]$ を増せば Si の脱酸効果が多少著しくなるに過ぎぬ。畢竟上記のやうな平衡恒数を嚴密な意味で廣い範圍に適用することが許されぬとしても例へば $[Mn]$ が略一定されてをり $[Si]$ もそれ程大きな差異無き範圍内で (14) 式を適用するのならばそれは充分許容される。

兎も角熔銑中の O 濃度は Si 及び Mn の含有量に依つてその溶解限度が決められる。一方に於いて酸素は熔銑中の炭素に作用して外部に對し

$$P'_{CO} = k_o [O] \cdot [C] \dots \dots \dots (5)$$

なる CO の蒸氣壓を呈する。そこで $[Si]$, $[Mn]$ が與へられ又 $[C]$ も與へられてゐるならばそれ等三者に對應して CO の最高蒸氣壓が決められる。即ちそのやうな場合には $[Si]$, $[Mn]$, $[C]$ に對應して熔銑中へ溶込み得る O の飽和溶解度が決まり且それに比例して CO の蒸氣壓に與へらるべき最大限度が定まる。其處で一般に熔銑中に含まれてゐる $Si\%$ を 1~3%, $Mn\%$ を 0.1~1.0% として CO 蒸氣壓の實測値をみると前節の第2表に於て示せる如くその値はかなり高い。然し CO 蒸氣壓の實測値を吟味してみると C , Si , Mn 等の含有量に大差ないものに於てもその CO 蒸氣壓が最高一定壓を示さず氣壓は熔解毎に異なる。即ち熔銑中の O 濃度は Si , Mn , C 等に関する飽和濃度以下なる場合が寧ろ普通である。その理由は先述の如く熔銑中には O 以外に N , H が共存してをりそれ等三者の全蒸氣壓に關し

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} \leq 1(atm)$$

なる制限がある。従つて N , H 就中 N の濃度が高ければ CO の蒸氣壓は低くなる。つまり普通の熔銑は相當多量の N を溶し込んでゐるから CO 蒸氣壓 P'_{CO} が Si , Mn , C 等によつて制限さるべき最高蒸氣壓 P^*_{CO} に達しない。即ち一般に

$$P'_{CO} \leq P^*_{CO} = k_o [C] \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} \dots \dots \dots (15)$$

次に CO 蒸氣壓に對する温度の影響をみる。即ち

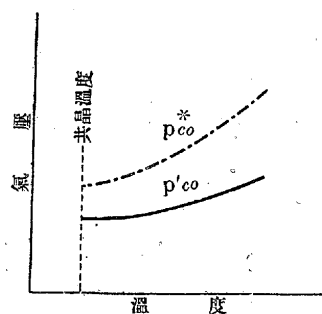
$$P'_{CO} = k_o [O][C]$$

なる式に於ける平衡恒数が温度によつて如何様に變化する

かを調べる。熔銑の領域に於ける定量的研究を缺いてゐる故正確には論じ難いが一方熔鋼の領域に於ては信用出来る測定が行はれてゐる。依つて熔鋼の場合から推して熔銑の場合に於ける k_o の温度變化の傾向を知ることが出来る。乃ち Herty⁴⁾, 的場博士⁵⁾ 等の研究によれば k_o は温度の降下と共に小さくなることが知られてゐる。熔銑の領域にては測定値がないから定量的に述べることが出来ないにしても k_o の斯様な傾向は變らないものと思はれる。

そこで或高温にあつた熔銑を冷却して來る場合を考へると湯が固まり始めない限り $[O]$ と $[C]$ とに變りはない。然し k_o が小さくなるから蒸氣壓 P'_{CO} は冷却と共に低くなる。このやうな性質は他の N , H 等の蒸氣壓の温度變化と比較して恰度正反對の傾向を示すものであるが CO 蒸氣壓が冷却と共に低くなると云ふ性質はそれだけ特殊なのである。言換へると P'_{N_2} , P'_{H_2} が熔銑の冷却に際し増加の傾向をとるに對し P'_{CO} のみが減少の傾向を示すと云ふ點に相反する性質が見出される。猶 P'_{CO} は熔銑中の $[O]$ が $[Si]$, $[Mn]$ 等に對し未飽和なる場合の CO 蒸氣壓であるとする。依つて一般に P'_{CO} は $[Si]$, $[Mn]$ に無關係であり兩者の増減は P'_{CO} に影響を與へない。従つて P'_{CO} の温度變化も $[O]$, $[C]$ に關する平衡恒数 k_o のみに就いて考慮すれば良い。然し或場合には P'_{CO} が P^*_{CO} に等しくなり

$$P'_{CO} = P^*_{CO} = k_o [C] \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} = k_o [C][O] \dots (15)$$



第1圖 P'_{CO} 及び P^*_{CO} の温度變化

$$P^*_{CO} = k_o [C] \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} : [C], [Si] \text{ 一定とする。}$$

$$P'_{CO} = k_o [C][O] : [C], [O] \text{ 一定とする。}$$

なることもあり得る。例へば熔銑中の $[O]$ が高き場合或ひは亦 $[Si]$ が高き場合には CO 蒸氣壓が P^*_{CO} に等しくなる。故に其様な場合には P^*_{CO} の温度變化に關し k_o のみでなく k_{Si} も効いて來る。ところで k_{Si} に就いて研究せる H. Schenck⁶⁾, Herty 等の實測値を参照すると k_{Si} も亦 k_o と等しく温度の降下と共に小さくなる恒数である。従つて高温に於て斯様な $[Si]$ に關し飽和せる熔銑を冷却すれば此處でも亦 P'_{CO} 即ち P^*_{CO} が漸次減少する。

以上説明せる事項は之を圖示することに依り一層よく諒承されることと思ふ。第1圖に於て鎖線は熔銑の最高蒸

氣壓 P_{CO}^* を示し $[Si]$, $[Mn]$ 及び $[C]$ が與へられてゐる場合熔銑に於ける CO 蒸氣壓 P'_{CO} は最も高きときにもこの曲線より上方に出る事が出来ない。猶熔銑中の $[Si]$ は 1~3%, $[C]$ は 3~4% として第 2 表の實測値を参照すると CO の最高蒸氣壓は 共晶溫度附近に於て大約 0.5 atm 以下なることを知る。而してこの様な P_{CO}^* は $[Si]$ の平方根に逆比例し $[Si]$ が増せば P_{CO}^* が低くなる。然し此場合 $[Si]$ の増加による P_{CO}^* の低下は $[Si]$ が平方根としてしか効かないと云ふことからその低下割合が比較的僅かである。例へば $[Si]$ が 1% から 3% まで増したとしてそれによる P_{CO}^* の低下割合は $\frac{1}{1.732}$ となる。

ところで實際の熔銑に就いてその CO 蒸氣壓 P'_{CO} を第 2 表に於てみるに P'_{CO} は一般に不飽和即ち P_{CO}^* よりも低いのが普通のやうである。即ち第 1 圖に於て熔銑が實際にもつ CO 蒸氣壓を實線で示すと同曲線は鎖線よりも通常下方に在る。而して P'_{CO} 曲線も亦溫度の低下と共に下向する傾向を示す。つまり高温に於て或 CO 蒸氣壓をもつ熔銑を冷却すれば $[C]$, $[O]$ が變化せぬ場合にも實線に沿ふ如くその氣壓が降る。猶此等の蒸氣壓曲線の中で P_{CO}^* 曲線は熔銑中の $[Si]$, $[Mn]$ 及び $[C]$ が一定なる場合に就いて描かれたものでそれ等の濃度が變ればその位置が移る。之に對し P'_{CO} 曲線は $[Si]$, $[Mn]$ に関する限り不飽和なる蒸氣壓を示すもので $[C]$, $[O]$ は一定とするが $[Si]$, $[Mn]$ は P'_{CO} に無關係なる點注意を要する。

7. 冷却, 凝固過程に於ける一酸化炭素蒸氣壓の變化

前節に於ては熔銑に於ける CO 蒸氣壓に就いて説明を加へたのであるが尙それのみでは肝腎の熔銑凝固時に於ける CO 蒸氣壓の變化に觸れてゐない。即ち熔銑が凝固する際には $[C]$, $[Si]$, $[Mn]$ のみでなく $[O]$ も偏析を起すから CO 蒸氣壓が變つて來る。よつてそのやうな P'_{CO} の變化に就いて吟味を加へることが必要となる。

熔銑に於ける P'_{CO} は第 2 表に示せる如く可成大きな値を示す。 $[O]$ に就いて云へば熔銑に於けるその濃度は熔鋼に比較してずつと低い。然し P'_{CO} としては $[C] \cdot [O]$ なる積に比例する關係から炭素濃度の高い熔銑に於て P'_{CO} が相當に高い氣壓を示すことになる。

一方固體の鐵即ちオーステナイトに於ける酸素の溶解度に就いて熔銑に於ける場合と比較する。處て純鐵に對する O の溶解度に就いては今迄の研究の結果がまちまちで一致せぬとは云へ多少の固溶限度が認められる。然し之れに炭素が加はつて鋼となると O の固溶限度は著しく低くな

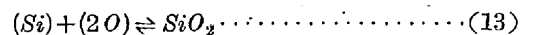
る。即ち熔鋼を鎮靜させないで凝固させると夥しい CO が發生するがそれは O の溶解度が固體と融體との間に於て非常に大きな差異のあることを實證するものに他ならない。従つて鑄鐵に於ても炭素鋼以上に著しく熔融狀態から凝固する際に O の溶解度の激減することが諒解されよう。依つて熔銑が凝固する際に $[O]$ の偏析が起ると云ふことも確かに知られる。そこで或高温に在つた熔銑が漸次冷却し凝固する場合に於ける P'_{CO} の變化を考へる。さうすると最初の中は熔銑の冷却と共に P'_{CO} が低くなる。その變化は第 1 圖に示せる如くである。然し熔銑が凝固し始めると上述の如く $[O]$ の著しい偏析が起り従つて P'_{CO} は急に上昇する。

而して炭素鋼に於ける O の固溶限度が既に零と見做される程度であるから、まして鑄鐵のオーステナイトは O を全く固溶しないものと結論して間違ひなからう。従つて熔銑中の溶解酸素は凝固の際にその全部が先づ母液に残り最後に酸化物として析出するか或ひは CO となつて逃げるべきものである。結局熔銑が凝固し始めると $[O]$ が濃縮され P'_{CO} が高まる。併しその場合に於いて $[O]$ の濃縮される程度に或限度があると云ふことが次に知らるべき非常に重要な事實である。

此處で假りに熔銑が N, H を少量しか溶込んでゐない場合を考へる。さうすると $[O]$ に對しては前節に於て説明せる如く熔銑中の $[Si]$, $[Mn]$ によつてその飽和限度が與へられる。即ち $[O]$ の限度は

$$[O] \leq \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} \dots \dots \dots (14)$$

従つて凝固時の偏析により $[O]$ が増加する場合にも此限度以上にはなり得ない。つまりこの限度に達しても猶 $[O]$ の偏析が行はれるならば

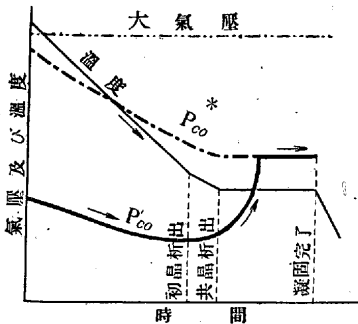


なる脱酸反應により過剩酸素が珪酸鹽の鐵滓として析出する。依つて P'_{CO} なる CO 蒸氣壓も或最高蒸氣壓 P_{CO}^* を超え得ないのであつて

$$P'_{CO} \leq P_{CO}^* = k_o [C] \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} \dots \dots \dots (15)$$

今上述の變化を曲線にて表すと第 2 圖の如くなる。即ち熔銑が凝固し始めるまでは冷却につれて P'_{CO} が少し低くなる。然し凝固開始と共に $[O]$ の濃縮が起り又 $[C]$ も少し偏析するから P'_{CO} は急に高く上昇し始める。そして或程度 P'_{CO} が増すと P_{CO}^* なる最高壓に達しそれ以上に壓が高まり得ない。畢竟凝固時には必ず P'_{CO} の上昇が起る

けれどもその上昇には $[Si]$, $[Mn]$ によつて與へられる或限度があると云ふことになる。



第2圖 鑄鉄冷却凝固過程に於ける P'_{CO} の變化

ところで第2表を参照し又普通の鑄鐵は Si を 1~3% 含有すると云ふ事實を考慮すれば $[Si]$, $[Mn]$ に對應して與へられる P^*_{CO} なる最高蒸氣壓は大約 0.5 atm を越えないものと判斷出来る。或ひは少くとも

$$P'_{CO} \leq P^*_{CO} < 1(atm) \dots\dots\dots (16)$$

一方に於て鑄鉄が沸騰を起す條件を考へると前述の如く

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} > 1 + \frac{h}{132} \dots\dots\dots (8)$$

今鑄鉄中の N , H を極く少量と假定してゐるからこの條件は更に

$$P'_{CO} > 1 + \frac{h}{132} \dots\dots\dots (17)$$

即ち鑄鉄中の CO が單獨で沸騰を起すためには (17) なる條件が満足されねばならない。然るに Si , Mn の相當量を含む鑄鉄に於ては P'_{CO} に (16) なる制限がある。故に普通の鑄鉄なれば CO のみで沸騰を起すことは決してない。一方炭素鋼、特に Si の微量な白鉄等であれば CO のみによる沸騰の可能性がある。尙斯様な結論は實驗により完全に證明せられるのであつて後章に於て鑄物に於ける氣泡の發生を論ずる場合に此の結論を更に引用する。

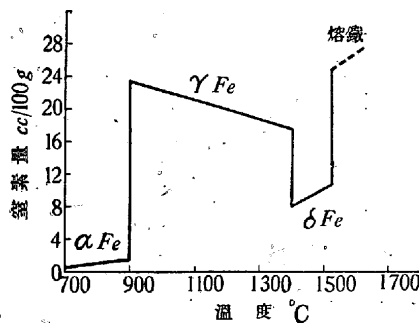
CO のみによる沸騰が鑄鉄に於ては行はれないことの實驗的證明は次の如くにして與へられる。即ち先づ鋼屑と炭素とを混ぜて加熱熔融し Si を全く含まない白鉄を作る。ついでその鑄鉄中に完全に乾燥せる CO を通ずる。その場合鑄鉄の底から CO を吹込み且 20~30 mm それを續ける。さうすれば鑄鉄中の N , H は殆ど完全に追出されるものと思はれる。而してそのやうにして熔融せるものをそのまま Si を加へずに鑄込めば豫想通りに澤山の鑄巢氣泡を生じる。然しそれに 1% Si を添加して脱酸すれば氣泡は完全に消失する。つまり上述の結論の如く普通の鑄鐵に於ては鎮靜炭素鋼等と同じく CO の單獨氣泡は出來ないのである。

言換へると鑄物に若し氣泡が出來たとすればその氣泡發

生の原因は CO のみに求むべきではなく原因は N , H にも共に在ると云ふことになる。尙詳しい説明は後章に譲り此處では唯記憶すべき事項として第2圖の P'_{CO} 曲線に就いてその特性のみを明らかにして置く。

8. 鑄鐵に於ける窒素の溶解度と其の蒸氣壓

熔鐵及び固體の鐵に於ける N の定壓溶解度は實測により正確な値が知られてゐる。即ち各種氣壓に就いて求めた N の溶解度は第3圖に示せる如くである。唯こゝで残念な



第3圖 1 atm P_{N_2} の下に於ける窒素の溶解度

ことには固相に於ける測定値の豊富なのに對し熔鐵に於ける N の溶解度は僅か一つしか求められてゐない。更に熔鉄の溫度に於ける測定値も缺いてゐる。從

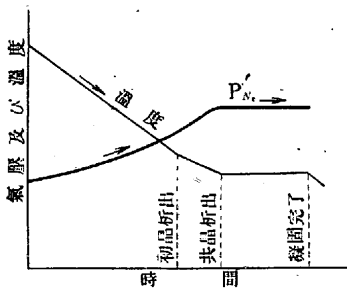
つて多少の支障を感じはするが然し同測定値を基にして次のやうな結論を下す事は少しも無理ではないと思ふ。即ち N は熔鐵に於けると殆ど同程度の溶解度を γ 鐵に對してもつてゐる。而して熔鐵に於ける N の溶解度は溫度が降れば減少する傾向を示すから熔鉄に於ける如く熔鐵に比して溫度がずつと低い場合には N の溶解度に就いて熔鉄と γ 鐵とを比較してその間に差異が小さいものと思はれる。一方 γ 鐵に於ける N の溶解度は溫度が降る程熔鐵の場合とは逆に増加して行くことが第3圖によつて明らかにされてゐる。從つて第3圖から鑄鐵の共晶溫度 1,150°C 附近に於ては N がオーステナイトに對し熔鉄に於けると大體同量の溶解度を有するとの結論を出して間違ないと思ふ。

ところで斯様な性質は熔鉄が凝固する際に起るべき偏析の有無に關し重要な結論を與へる。即ち熔鉄とオーステナイトとの間に溶解度の差異がなければ偏析は全く起らない。依つて凝固が始まつても此の場合熔鉄中の N 濃度は増加せずその蒸氣壓 P'_{N_2} も高まらない。つまり熔鉄中の N はそのままオーステナイト中へ溶込むから $[N]$ の濃縮は起らないと云へるのである。今窒素を溶解せる熔鉄を考へる。さうすると P'_{N_2} 蒸氣壓は

$$P'_{N_2} = k_N [N]^2 \dots\dots\dots (4)$$

こゝで平衡恒數 k_N は一般の氣體溶解の場合に等しく溫度の降下と共に大きくなる傾向をもつものとされてゐる。

依つて此の熔銑をそのまま冷却すれば P'_{N_2} は漸次高くなる。即ち第4圖に描ける如く P'_{N_2} 曲線は熔銑の冷却につ



第4圖 熔銑冷却凝固過程に於ける P'_{N_2} の變化

れて上向きに進む。而して或温度まで冷却してくると凝固が始まるのであるがその際に N の偏析が殆ど起らないと云ふ上述の事實は凝固が P'_{N_2} 曲線に與へる變化の極く僅かなるべきことを教へ

る。即ち P'_{N_2} 曲線は凝固時に於ても特に急上昇する如きことがないのである。そして熔銑が共晶温度に於て全部凝固し終るまで P'_{N_2} に殆ど變化を見せずして了ふ。尙斯様な P'_{N_2} の冷却線は熔銑の N 濃度の大小によつてその位置が變りはするが曲線の形状には殆ど變化がなく常に同様な曲線が得られるのである。

そこで例へば熔銑の底から石英管を通じて窒素ガスを長時間吹込み O, H を出来るだけ追出したとする。さうすると熔銑は飽和しその P'_{N_2} 蒸氣壓は大氣壓に略等しくなる。

$$P'_{N_2} = k_N [N]^2 \div 1 (atm)$$

次いで熔銑を徐々に冷却すると元來 P'_{N_2} が増すべきであるが大氣壓下に於てすでに飽和せる熔銑にてはそのやうな P'_{N_2} の増加が行はれる代りに熔湯の沸騰が起つて過剰になつた N_2 の一部が逃出す。そして熔銑が凝固し始めてもそのやうな冷却による沸騰が続くものと思はれる。然し最後に熔銑が共晶温度に達し温度の變化が最早なくなればそこで沸騰は中止される。と云ふのは凝固による $[N]$ の偏析なき故に熔湯が共晶温度に於て恒温を保ちつゝ凝固するやうになれば沸騰が起らなくなるのである。ところで鑄物に於て最も困るのは熔湯の凝固時、就中その終期に沸騰が起ることである。何となれば凝固終期に發生せる氣泡は屢々逃げ場を失つて鑄物の體内に残り鑄巢となるからである。之に對し凝固以前又はその初期の沸騰により發生せる氣泡は殆ど總べて逃げ終せるから鑄巢にはならない。このやうな點から考へて熔銑に於ける N は最初相當多量に溶解してゐても凝固後期に氣泡を作らないから單獨では鑄物に氣泡を残さないと云ふ特性が見出される。即ち實驗によつてよく證明される如く上記のやうな方法で完全な窒素處理を施せる熔銑に就いて鑄巢氣泡の發生をみるに窒素は決して氣泡を残さない。寧ろ鑄物は窒素處理により健全になる。然し乍ら N のみでなく熔銑中に O, H が共存して

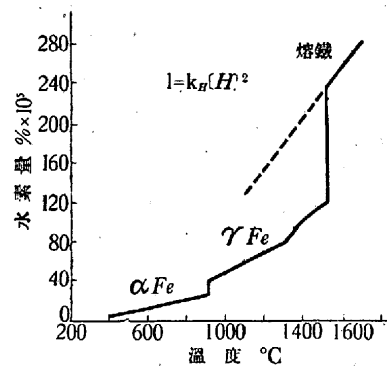
ある場合には之と條件が異なるのであつて3者が相合して氣泡發生の原因となることは重要な區別すべき事柄であり後章で詳述する。よつて此處では N も亦 CO と同様それが單獨なる限り鑄巢氣泡の原因とならないと云ふ大切な事實のみを記して置く。

9. 鑄鐵に於ける水素の溶解度とその蒸氣壓

純鐵に於ける H の溶解度を測定せる研究は相當多數に行はれてゐる。又その溶解度が Sievert の法則に従ひ液相のみならず固相に於ても

$$P'_{H_2} = k_H [H]^2 \dots\dots\dots (3)$$

なる關係の成立つべきことが知られてゐる。一方鑄鐵に於



第5圖 1atm P_{H_2} の下に於ける水素の溶解度

ける H の溶解度となると研究が餘りなく従つて詳細な測定値は見出されない。然し第5圖によつて示された溶解度曲線を基準として熔銑の領域即ち $1,150^\circ \sim 1,500^\circ C$ なる温度範圍に於ける H の溶解度の大體の値を外挿法により求めることは可能である。

よつてそのやうにして知られた鑄鐵に於ける溶解度曲線を基礎として熔銑の冷却及び凝固時に於ける P'_{H_2} の變化を吟味することにしよう。

今再び高温に在つた熔銑を漸次冷却するとしてその過程に於ける P'_{H_2} の變化を考へる。ところで第5圖の溶解度曲線は P_{H_2} が 1atm に等しい場合に於ける H の溶解度を示せるもので熔銑の冷却過程に於ける P'_{H_2} の變化を表すには不便である。よつて同圖を描き直す必要があるがそれには(3)式に於て k_H なる平衡恒數が温度によつて如何様に變化するかと云ふことを先づ知る必要がある。處が第5圖の曲線は好都合に

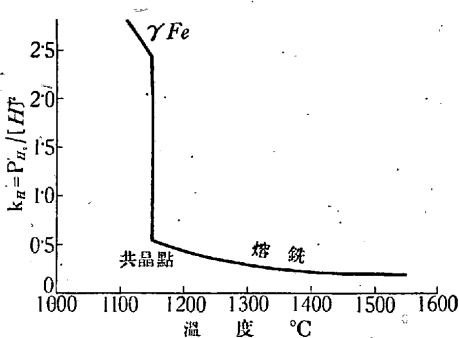
$$l = k_H [H]^2 \dots\dots\dots (18)$$

なる平衡を表すものであるから同圖は H の溶解度を示すと共に又 k_H の温度變化をも教へる。即ち同曲線は H の溶解度が温度の低下と共に減少することを示してゐるがその事實は言換へると k_H なる平衡恒數が温度の低下につれて逆に増大すると云ふことを意味する。そこで或與へられた $[H]$ をもてる熔銑を冷却したとすればそのやうな k_H の増大に比例して(3)式に於ける P'_{H_2} が増す。而してそ

のやうな k_H 即ち P'_{H_2} の冷却による増加は第5圖の曲線から計算によつて正しく求められる。且得られた曲線の形狀は k_H の變化を示す故 $[H]$ の大小によらず一定してゐる。言換へると温度冷却による P'_{H_2} の増加割合は P'_{H_2} の大小によらず常に同じ割合を示す。第6圖は左様にして求めた k_H 即ち P'_{H_2} の温度曲線である。

同圖に示された如く熔銑冷却時に於ける P'_{H_2} の上昇も相當に見られる。例へば熔銑が $1,400^{\circ}\text{C}$ から $1,150^{\circ}\text{C}$ なる共晶温度にまで冷却する間に P'_{H_2} は 2.25 倍になる。然も斯様な冷却時に於ける P'_{H_2} の上昇はその後熔銑が凝固し始めると共に一層著しくなる。と云ふのは第5圖に於て見る如く H の溶解度は凝固點に於て半減し従つてその變化を k_H に就いて云へば k_H は一躍大約 4.6 倍に増大する。従つて熔銑の凝固開始と共に $[H]$ が偏析を起し P'_{H_2} も急に増し始める。今假りに熔銑が共晶組成のものであるとすればそのやうな偏析は共晶の析出と共に始まる。さうして共晶析出を終へて全體が凝固完了せる瞬間を考へると $[H]$ は熔銑及びオーステナイトに於て同様であるが一方 k_H がオーステナイトに於て恰度 4.6 倍に増大してゐる。従つて P'_{H_2} も凝固後には凝固開始前の 4.6 倍以上に高まつてゐる譯である。

斯様な關係は第6圖によつて更に良く諒解されよう。

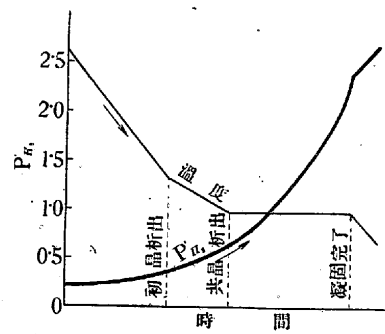


第6圖 平衡恒數 k_H 即ち $[H]$ 一定とせる場合に於ける P'_{H_2} の温度變化を示す。

即ち例へば $1,400^{\circ}\text{C}$ に在つた熔銑を冷却凝固せしめる場合を考へるとその熔銑が共晶温度まで冷却し凝固し始めるまでに P'_{H_2} が既

に 2.25 倍になつてゐる。更に凝固開始と共に $[H]$ の偏析が起り P'_{H_2} が高まるが最後に共晶析出を終へるまでには P'_{H_2} が更に凝固開始以前の 4.6 倍に増す。よつて $1,400^{\circ}\text{C}$ から冷却して $1,150^{\circ}\text{C}$ に於て凝固完了するまでの P'_{H_2} の増加總計は 2.25×4.6 倍即ち恰度 10 倍に高まる割合となる。猶斯様な増加倍率は共晶銑、亞共晶銑の區別なく又熔融状態に於ける H の溶解量即ち P'_{H_2} に無關係に與へられるものであり其點でこの 10 倍なる數値を見出したことの價値は大きいと思ふ。唯こゝで共晶銑と亞共晶銑との

區別を云へば後者に於ては偏析が初晶の析出と共に始まる。即ち第7圖の曲線が示す如く共晶點に達する以前に於



第7圖 熔銑冷却凝固過程に於ける P'_{H_2} の上昇變化。

て逸早く P'_{H_2} が昇り始める。そして最後に共晶析出を終へるまで曲線は昇り續ける。此様に P'_{H_2} は熔銑の冷却凝固に際しその氣壓が約 10 倍にも増加する。例へば $1,400^{\circ}\text{C}$ で P'_{H_2} が僅か 0.05 atm しかなかつたとしても凝固

の終期には 0.5 atm にまで著増する。従つて水素が鑄物に及ぼす影響は甚大なものである。特に P'_{H_2} のかゝる著増は屢々熔銑の沸騰即ち鑄物に於ける鑄物氣泡發生の原因となる。そのやうな場合假りに P'_{CO} , P'_{N_2} が無視される程低壓であるとして沸騰の條件を求めると

$$P'_{H_2} > 1 + \frac{h}{132} \dots \dots \dots (19)$$

そこで熔銑中の H が單獨で沸騰を起す譯であるがその條件に加へて上述の如き P'_{H_2} の偏析による著増を考へれば沸騰を起すに足る最初の P'_{H_2} は更に低くて良い譯であり

$$P'_{H_2} > \left(1 + \frac{h}{132}\right) \times \frac{1}{10} \dots \dots \dots (20)$$

なればその熔銑は凝固の終期に必ず沸騰を起す。即ち熔銑に於ける P'_{H_2} が大約 0.1 atm より大であればその熔銑は完全に水素沸騰を起すのである。

斯様な結論は實驗によつて容易に證明出来る。即ち任意の熔銑を柄杓に採りその底から水素ガスを僅か $1 \sim 2 \text{ mm}$ 吹込んでやる。さうして試片を鑄造してみれば極く簡単に鑄巢氣泡が發生する。つまりこの實驗結果は前述の CO , N_2 の場合と著しく相違し H_2 は單獨にても容易く沸騰を起し得ると云ふ上述の結論を證明する。

更に一般の熔銑に就いて考へれば沸騰の條件は

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} > 1 + \frac{h}{132} \dots \dots \dots (7)$$

よつて P'_{H_2} が大氣壓に達しない中に沸騰が起る。故に熔銑に於ける最初の P'_{H_2} が一層低壓ならざる限り禁物の沸騰が起る。そこでそれを避けるためには最初大體

$$P'_{H_2} < \left(1 + \frac{h}{132} - P'_{CO} - P'_{N_2}\right) \times \frac{1}{10} \dots \dots \dots (21)$$

なる程度に P'_{H_2} を低くしてをかねばならない。例へば

$$P'_{CO} + P'_{N_2} \doteq 0.6 \text{ (atm)} \quad h \doteq 0$$

と假定すれば沸騰を防ぐためには最初の P'_{H_2} を

$$P'_{H_2} < 0.04 \text{ (atm)}$$

なる低壓に下げてをくことが必要である。然らざれば凝固時に沸騰を起し鑄物に氣泡が出来る。

畢竟 CO 及び N_2 は凝固時に於ける偏析とそれに伴ふ P'_{CO} , P'_{N_2} の増加が餘り著しくないと云ふのがその特性である。従つて兩者は何れも單獨沸騰を起さない。之に對し H_2 は凝固の際約 10 倍にも P'_{H_2} が急増するから單獨沸騰を起すのみならず CO 及び N_2 を誘つてとかく沸騰し易い。詳しい説明は後章に譲るが尙こゝで述べた P'_{H_2} の偏析性は鑄物に於ける氣泡發生の問題に最も重要な関係をもつと云ふ意味で特に銘記致したい。

II. 鑄鐵の熔融方法と氣體の溶解に 關する諸條件

1. 熔銑中の溶解氣體とその由來

前章に於ては熔銑中に溶解せる氣體についてその蒸氣壓を専ら吟味して來た。即ち熔銑中に既に溶込める氣體に就いて論じて來たのであるが此章に於ては對象を變へそのやうな氣體の由來を考へ溶解の條件を説明しようと思ふ。

熔銑中には必ず O , N , H の 3 氣體が溶解してゐる。ところでそれ等の氣體が何處から入つて來たか或ひは 3 者の濃度は如何なる條件によつて定められるのかと云ふことは之亦非常に大きな問題である。先づ氣體の由來するところを考へると第一に裝入材料即ち原料銑, 故鐵, 屑鐵, 又添加劑たるフェオアロイ中に既に溶込んでゐた氣體がそのまま熔銑中に入る。第二には爐氣から新たに溶込むものがある。第三には熔滓と熔銑とが接觸し分配關係により溶込むものも考へねばならない。而して燃料, 石灰石, 螢石, ソーダ灰, 或ひは鐵銹び等も亦熔銑中の氣體溶解量に密接な關係を有つてゐる。之等の材料は爐内に於て燃焼或ひは分解を起し又互に融合つて熔滓を作る。その結果爐氣或ひは熔滓を通じて熔銑中に氣體を導入する。従つて役割としては間接的であり第二, 第三の原因中に含まるべきものである。又爐壁, 取鍋等の乾燥が不充分なために入つて來る H 等も第二の爐氣に由來するものの中に加へられる。先づ原料銑, 故鐵, 屑鐵等に就いて考へるとそれ等の材料中には常に相當多量の O , N , H 等が固溶又は非金屬介在物として含有されてゐる。そしてそれ等を再熔融せる際に

その大部分若しくは一部分が熔銑中に溶込む。

ところでそれ等の原料銑等中に含有されてゐる O , N , H は更に何處から入つて來たかと云ふとそれは熔鑄爐, 平爐或ひは他の熔融爐に於てそれ等の銑鐵, 屑鐵が熔製された過去の履歴に由來する。而して過去の履歴を支配するものは夫れも亦その熔製當時に於ける爐況即ち爐氣及び熔滓の性質如何であると云へる。従つて爐況と熔銑に於ける溶解氣體との關係を明らかにすることは原料銑鐵の問題にも直接に働き掛ける譯である。

添加劑たるフェオアロイも亦熔銑中の氣體量を増すものとして注目を要する。就中フェロシリコンは多量の H を固溶してゐるから不注意に投入すると折角の熔銑がその H のために臺無しになる。一般に添加量が少ない場合であればそれ程大害を蒙らないで済む。然し添加割合の大きな場合には餘程注意してフェオアロイ中の H を追出してから投入しないと危険である。次に爐氣であるが, 爐氣は爐の種類, 燃料, 送風或ひは裝入物によつて色々に變る。その中で N_2 は空氣に由來しその分壓が大體 $0.7 \sim 0.8 \text{ atm}$ に一定してゐる。又キューボラであれば空氣はコークスを燃やし CO , CO_2 を生成せしめる。そして爐氣と云へば N_2 , CO , CO_2 がその大部分であり他に少量の水蒸氣, O_2 等が含まれてゐる。 H_2O は冬季最乾燥時期に於て數耗, 夏季の濕度高き時期には 25 mm Hg を越えることもある。又コークスの揮發分が燃焼して生ずる H_2O 或ひは鐵銹即ち水酸化鐵が分解して發生する水蒸氣も加はる。その他石灰石等の裝入材料が含む水分も無視出來ない。そして熔融の度毎にその H_2O 量が異なるが大體に於て $0.01 \sim 0.05 \text{ atm}$ 程度の水分が爐氣中に含まれてゐる。即ち爐氣の大約の組成は

$$\begin{aligned} P_{N_2} & 0.7 \sim 0.8 \text{ atm} \\ P_{CO} + P_{CO_2} & 0.2 \sim 0.3 \text{ atm} \\ P_{H_2} & 0.01 \sim 0.05 \text{ atm} \end{aligned}$$

そこで此様な組成の爐氣と熔銑との間の反應が問題となりその組成のみならず温度, 兩者の接觸狀況, 或ひは熔銑の表面積と容積との比率等が氣體の溶解速度及び溶解量に影響する。更に熔滓の性質如何もそれが溶解氣體に及ぼす影響に於て頗る重要である。特に電氣爐ではカーバイド熔滓を造る習慣があるので熔滓の熔銑に及ぼす影響が重要視される。そして單に化學平衡的な見方から論ずるのみでなく熔滓の流動性の如き物理的性質も亦當然考慮の中に入れねばならない。

斯様に考へて來ると熔銑中の O, N, H の由來を論ずることは決して簡單でない。就中鑄鐵の熔融方法が異なれば氣體の熔銑への溶解機構が異なつて來ると云ふことは難しい問題である。後に説明する如くキューボラによつて鑄鐵を熔融する場合には爐氣と熔銑との接觸に最も注意せねばならず、例へば爐氣中の水蒸氣が増すと忽ちそれが熔銑中の $[H]$ に影響して來る。更に電氣爐による熔融に當つては熔滓をカーバイド性にする習慣があるため熔滓を通して溶込んで來る H の量が一層多くなり易い。結局溶解氣體の由來を知るためには斯様な熔融過程を先づ吟味してかゝることが必要なのである。例へば H は何處から最も多く溶込んで來たのか或ひは熔銑中の H は大體如何程溶解してゐるのかと云ふやうな見當を付けることが大切である。猶實際の現場操業に於てはキューボラの規模が大きく従つて一寸考へると理論的には論じ難いやうに思はれるかも知れない。然し以上に述べた如き事項を慎重に考究すればそのやうな困難は充分に克服出来るのである。

水蒸氣壓は大體 0.01 atm 位になる。反對に夏季の絶對濕度最も高き時期にはコークスの燃焼により發生せるものをも加へて $P_{H_2O} > 0.04 \text{ atm}$ なる高壓になる場合も屢々ある。従つて夏季特に梅雨期等には送風空氣の脱濕と云ふ事が大いに意味をもつて來る。最近送風空氣を冷却脱濕する方法が若干の工場に於て行はれ始めたが興味ある結果が待たれる。然し乍らこゝで空氣の脱濕さへ完全に行へば鑄巢はなくなる筈だと云ふやうな常識的な判斷は誤りで事實は左様に簡單には行かない。即ち鑄巢が出来るのは H のみの作用ではなく N にも又 O にも同様にその原因がある。よつて P_{H_2} を減じて P_{N_2} 、或ひは P_{CO} が依然として高ければ鑄巢を防ぐ結果にならないのである。つまり脱濕の効果を 100% に期待するのは誤りであるけれどもその効果が或程度大きく現れる可能性は充分にあると云へよう。

2. 銑鐵及び合金鐵中に含まれてゐる氣體

銑鐵中には常に相當量の氣體が含まれてゐる。こゝで常にと云ふのは決して云ひ過ぎではない。と云ふのは巨大な熔鑄爐内に於て鑛石から還元された銑鐵が熔湯となつて爐底に溜りやがて出湯されるまでの過程はその間の爐況或ひは熔融時間の長さから云つて充分多くの氣體を熔銑中に溶込ませるに足るからである。又その證據に出銑口から流出しつつある熔銑に就いて發生せる氣體を捕集分析せる Piwowarsky の測定結果はそのやうな結論を最も直接に證

明してゐる。即ち個々の銑鐵に就いて含まれてゐる O, N, H の量を較べれば各氣體に於て大小の差異があるけれども尙必ず相當量の氣體が含まれてゐるとの結論は間違ひでない。従つて熔銑中の溶解氣體に就いてその可成大きな割合が原料である銑鐵に由來すると云ふことは確かである。一方斯様な事實を裏書するものとして知られる現象に銑鐵の遺傳性と云ふ事實がある。即ち銑鐵がもつ固有性は單に C, Si, Mn, P, S 等の分析可能な成分のみを以てしては察知し得られないと云ふことが知られてゐる。例へばそのやうな分析値は殆ど相等しく元來なれば性質の全く相等しかるべき銑鐵に於てそれを再熔融し鑄造してみた結果總べての點で大きな差異の生じることが屢々ある。そ

第 3 表

熔鑄爐出銑より發生する氣體の組成

	Si %	Mn %	P %	CO %	H ₂ %	N ₂ %
No. 1	0.35	1.69	2.11	24	31	45
	"	"	"	28	39	33
	"	"	"	31	50	19
No. 2	0.45	2.01	2.35	37	43	20
	"	"	"	42	46	12
	"	"	"	40	48	12

(Piwowarsky)

のやうな差異は出來上つた鑄鐵の顯微鏡的組織或ひは一般の材質の上にも往々現れる。或ひはそれ以上にその銑鐵を用ひて鑄造を行ふ場合の所謂鑄造性に於ても亦原料銑に基く差異を明らかに認め得る。即ち大體同一條件の下で熔融操業を行つてゐる場合であつても原料銑が異なると湯流れが違ひ又鑄巢の出來具合に相當顯著な差異を見出すことがある。ところで斯様な原料銑が有する本質的な差異は一體何に基くかと云へば少くとも上述の既知成分にその原因のないことだけは確かである。従つてそれ等の成分以外の O, N, H 等が量的には極く少量とは云へ、それ等が鑄鐵の材質に及ぼす影響と云ふ點から見れば逆に非常に大きな作用をなしてゐる事も亦歸納的に言へる譯である。而して O, N, H 等は氣體として熔銑から發生し氣泡或ひは引け巢を生ぜしめる。故に重量 % としては極く少量であつてもそれを氣體容積として計算すれば非常に大きな容積になる。そのやうな事實からして原料銑中の氣體成分の影響は意外に大きいものになるのである。

此様に銑鐵には常に相當多量の氣體が含まれてゐる。さうすると次に問題となるのは其等の氣體が銑鐵中に於て實際に如何なる形で存在してゐるのかと云ふ事である。即ち固體銑鐵中に O, N, H が含まれてゐる場合それ等が實際

に固溶して存在するのか或ひは酸化物、窒化物の如きものとして地金中に介在してゐるものかと云ふことが問題になる。ところで其様な問題は既に前章に於て説明済みであり3者の中で N と H とはオーステナイトの高温領域に於て可成の固溶限度を有してゐる。之に對し O はオーステナイトに全く固溶しない。然も銑鐵中に O が含まれてゐるとすればその O は全部が珪酸鹽の微粒子として地金中に分離介在してゐる。

そこで再び前へ戻つて熔鑄爐内に於て相當多量の氣體を溶解せる熔銑が出銑口から流出し生子に鑄造されるまでの過程を考へる。さうするとその冷却凝固の過程に於て溶解氣體の一部は CO , N_2 , H_2 等として逃げる。然し他の一部はそのまゝ固體の中へ残る。その際 O は FeO , MnO 等を含む珪酸鹽として微細な形狀で地金中に析出し一方 N , H は上述の如くそのまゝ固溶する。之れが若し然らずして熔銑中の溶解氣體が凝固の際にその全部が氣體或ひは浮揚可能な程の大きさをもつた珪酸鹽となつて熔湯外に逃げ終えてくれるならば銑鐵の材質を良くする意味で頗る好都合なのである。然し實際には注文通りに行かず残留するものが相當大きな割合を占める。よつてそのやうな銑鐵を再熔融すれば介在せる珪酸鹽の微粒子及び固溶せる N , H は再び熔銑中へ溶込むことになり所謂遺傳性を現す譯である。尙再熔融に際し一部の氣體は逃出すことであらう。然し大部分が熔銑中に再溶解すると云ふことはそのやうな銑鐵の遺傳性が中々の根強さをもつてゐる事實から察せられる。更に斯様な見方によつて理解されるものに金型銑と砂型銑の區別なる現象がある。即ち組成のみならず産地をも同じくし元來なれば略相似た性質を示すべき銑鐵に於てもそれが砂型か或ひは金型かと云ふことで相當異なつた性質を呈する。そして周知の如く金型銑は砂型銑に較べて鑄造に當つて故障を起し易い。その理由は未だに究明せられてゐないけれども現象としては充分經驗せられてゐる。よつてその理由如何と云ふことが當然求められるがそれは上述の説明から容易く見出すことが出來よう。即ち銑鐵中の残留氣體を問題にする場合金型銑に於てその量が大であると云ふことは明らかである。何となれば金型に於ては熔銑が逸早く凝固するから内部に溶解せる氣體が放出又は析出浮揚すること少なくして凝固してしまふ。故に比較的緩徐に冷却凝固し溶解氣體の多くを逃してから固まる餘裕をもつた砂型銑に較べ金型銑は氣體の含有量が多い。従つて金型銑は鑄物用銑として元來好ましくない。

以上は原料銑鐵に就いて述べたのであるが同様なことが再製銑或ひは古鑄鐵に就いても云はれる。即ち使用せる古地金中の氣體は熔銑中に再溶解し易くそれが出來上りの鑄物に影響を及ぼすことを常に留意せねばならない。銑鐵を再熔融すればその際に氣體の一部が逸出し従つて再熔融を繰返す中に最初原料銑が有してゐた遺傳性がなくなると云ふやうな傾向はある。例へば $[N]$ の多かつた銑鐵を再熔融によつて $[N]$ の少ないものにすることも出來なくはない。その代りに又再熔融の際に新たに増加した H が再再熔融の折に故障を生ぜしめることもあり得るのである。更にフェロアロイ中の氣體、就中 H の含有量は重要視せねばならない。一般にフェロアロイ中特に低炭素のものは多量の H , N を含んでゐる。即ち小林博士の測定せられた結果によれば第4表に示す如く鐵鋼に比して一段と多量の H を含むことが證明せられてゐる。

第 4 表

フェロアロイの加熱による水素の減少 (650°×6h)

種 類	加熱前 cc/100g	加熱後 cc/100g
フェロシリコン	10.75	1.71
フェロマンガ (高炭)	2.33	1.73
フェロマンガ (低炭)	12.67	2.29
シリコマンガ	1.68	1.51
フェロクロム (低炭)	14.85	4.05

故にフェロアロイ特にフェロシリコンを比較的少量に添加すると熔銑中の $[H]$ が増加し屢々夥しい氣泡或ひは引け巢を生ぜしめる。従つてフェロシリコン、フェロマンガンの脱水素と云ふことには必ず慎重な注意を拂ふべきである。尙こゝで特に H に就いて注意を促したいのは H は熔銑中に比較的少量しか溶存しない場合にも鑄物の氣泡或ひは引け巢發生を誘引する意味で頗る大きな害作用をなす。依つて熔銑中の $[H]$ が増加することは假令少量であつても極力避けねばならない。然もフェロシリコン、フェロマンガンの如く多量の H を含むものを例へば重量比にして1~2%も添加するならばその増加水素のみで屢々沸騰を起したり鑄巢を生じたりするのである。

畢竟銑鐵中に含まれてゐる氣體が或程度そのまゝ熔銑中に再溶解して來ることは避け難い。然し乍ら再熔融の際には又新しく氣體の出入があるから適當な工夫により材質を改善することは充分可能である。銑鐵、古地金以外に熔銑中に直接氣體を持込むものはフェロアロイであるが就中フェロシリコン、フェロマンガンの H はそれが鑄物不良の原因なることが少くない。

3. 熔融温度と熔落ちの氣體溶解量

此様に原料銑鐵は相當量の O , N , H を含んでをり再熔融と共にそれ等が熔銑中へ溶込む。ところで斯様な云ひ方は實を云ふと少し訂正を要する。と云ふのは N 及び H は前述の如く銑鐵の熔落ちと共にそのまま熔銑中に溶込んで行く。然るに O のみは左様に素早くは溶込んで呉れないのであつて再熔融の際そのやうな溶込みの遅れを考慮せねばならない。先づ N と H の再溶解に就いて考へるに両者が固相に在る場合常温では兎もかく高温のオーステナイト領域に入れば N , H は地質中に固溶する。或ひは N の如きは常温に於て窒化物として析出し再加熱の際にも固溶が遅れてそのまま残ることもあらう。何れにしても銑鐵が再熔融する場合両者が共に逸早く熔銑中に溶込むと云ふことは確かに言へるのである。何となれば先づ H に就いてはそれが熔銑に對し非常に速い溶解速度を示す事實が實驗により證明せられてゐるから問題でない。一方 N も亦それが固溶してゐる場合ならば容易且速かに熔銑中に溶込んで行くに違ひない。亦 Fe_3N なる如き窒化物として析出せるものに就いても銑鐵に於ける其の析出状態を考へれば充分速かに熔銑中に入るものと想はれる。即ち窒化物の結晶は低温に於て固溶體から析出したものである。従つて非常に微粒でありその状態は再溶解に便なるに違ひない。

畢竟 N 及び H は銑鐵の再熔融と共に熔銑中に入る。假りに一部が外へ逃げたとしても大部分のものが再溶解する。従つて銑鐵中の N , H はその儘熔落ち時の熔銑中に入る。つまり N , H を比較的多く含む銑鐵を熔融すれば N , H の多く溶解せる熔銑が得られる譯である。處が之に對し O のみは事情を異にする。前章に於て述べた如く N , H と異なり O は鑄鐵に全く固溶しない。即ち N , H は凝固の際その一部は逃げるとして殘部がオーステナイト中に固溶して留まる。然るに O はオーステナイトに全く固溶しないから凝固の際熔銑中に溶解してゐた O の全部が CO 或ひは珪酸鹽として晶出してしまふ。従つて銑鐵中に猶 O が殘留してゐるとすればそれは珪酸鹽として晶出せるものが微粒となつて介在分布せるものと思はれる。其様な珪酸鹽微粒は普通顯微鏡的細小のものであるが又屢々肉眼的に見える程大きくなることもある。とも角そのやうな珪酸鹽粒子は熔融體から晶出したものである。依つて固溶體から析出した窒化物よりも熔銑から直接に晶出した珪酸鹽の方が遙かに大きな粒子となるに違ひない。

そこで銑鐵を再熔融する場合に就いて O の再溶解する

速度を吟味する。さうするとその場合に於ける O の溶解速度は珪酸鹽微粒子の形狀に關係があり粒子が大なる程溶込み方の遅くなることが知られる。而して極小なる窒化物などに比較して珪酸鹽の溶解速度の小なる事はその形狀が比較的大であると云ふ事實を以て確實に察せられる。然も O は元來熔銑に對し極く僅かしか溶解せず難溶性のものである。従つて珪酸鹽の形狀が大なれば溶込みが餘程遅れる。更に溶解の遅れた微粒子は何時まで熔銑中に浮遊してをらず、その中に漸次表面へ浮上つて行く。よつて銑鐵の再熔融に當りそのやうな珪酸鹽の一部が未溶解のまま浮上つて失はれる。結局銑鐵中に珪酸鹽の形で存在してゐる O は N , H と違ひ再熔融の場合その一部分が未溶解のまま残つてゐたり或ひは他の一部が湯外に浮上つて了つたりする。故に全部が熔銑中に溶込むと云ふことにはならない。寧ろ熔落ち直後の熔銑は O を極く僅かしか含まず、その CO 蒸氣壓も非常に低いものであるに違ひない。而して温度が高くなるにつれて未溶解の珪酸鹽微粒子が次第に溶込んで行く。猶その場合珪酸鹽が溶け難いと云ふ理由を一層詳しく吟味してみると同微粒子は元來熔融温度の高い珪酸鹽である。即ち銑鐵の共晶温度附近では未だ結晶のままである。そこで銑鐵が熔融したとしても再溶解の速度が餘計に遅いものと想像される。然し熔銑の温度が上昇し珪酸鹽が熔融するやうになれば O の溶解も速く行はれるやうになるであらう。兎も角高温熔融をすれば熔銑中に外部から溶込むもの以外に内部の珪酸鹽微粒子の再溶解が増加する。よつて $[O]$ が増し P'_{CO} が高くなる筈である。

處で高温熔融に於て $[O]$ が増すであらうとの豫想は事實によつて裏書される。即ち別論文に於て詳説せる如く熔銑中の $[O]$ が増すと鑄鐵凝固後の黒鉛組織が微細化したり異常性を呈したりし易い。依つてそのやうな現象と結付けて高温熔融により $[O]$ の増加せる事を認め得るのである。但その現象も常にと云ふ譯では勿論なく原料銑鐵中に介在せる珪酸鹽が少なければ如何に高温熔融しても變りのあらう筈はない。又熔融後に外から溶込む O , N , H の影響もあるから一概に言ふ事は決して出来ない。

最後に熔落ち當時に於ける氣體の蒸氣壓に就いて説明を加へよう。上述の如く N , H は銑鐵中に固溶せるものがそのまま熔銑中へ入る。然し O のみは可成の部分が未溶解で殘る。そこで再び使用せる銑鐵の經歷を考へるに同銑鐵が熔鑄爐から出銑する折には溶解氣體は恐らく飽和状態に在つたに相違ない。然し冷却につれその一部が湯の沸騰

を起して逃げ特に凝固の際には大量に逸出する。よつて生子銑鐵中に残れる氣體量は熔融時よりも相當減少してゐるからそれを更に再熔融する場合には最初熔融爐内で飽和せる當時に較べて蒸氣壓が大分低くなる。其上更に珪酸鹽が難溶と云ふのであるから全蒸氣壓は大氣壓に比して一層低くなるに違ひない。

猶如上の理由から銑鐵中に含まれてゐる氣體はそれを熔融し直す度毎に段々減少して行く。尤も熔融すれば又新たに外から入るから常に減少する譯では勿論ない。然し例へば[H]が多く鑄造不可能な熔融であつてもそれをもう一度Hが溶込まぬやう注意して熔融し直せば再び鑄物になり得ると云ふことは記憶したい。

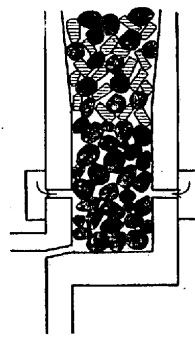
4. 鑄鐵の熔融方法と溶解氣體との關係

斯様に銑鐵其他の裝入材料は熔融以前に既に相當量の氣體を含んでをり再熔融と共にその一部又は大部が熔融中に入る。而して其場合熔融方法の如何は逸出する氣體の量に直接關係する。同時に一部の氣體が逸出す代りに外から新たに溶込んで來るものがある。それに対しても熔融方法による影響が大きい。鑄鐵の熔融方法は別してキユボラ及び電氣爐熔融に分けられよう。其他ルツボ、反射爐等による熔融、或ひは弧光電氣爐でなく誘導電氣爐を使用することもあらうが大體例の少ないものとして前二者を代表に擧げ得る。そこで此二者に就いてその特徴を考へてみる。

(a) キユボラによる熔融 先づキユボラに於ける熔融方法を考へるとその原理は周知の如く堅型の爐を用ひる。さうして爐床から或高さに初込コークスを積み羽口より送風して灼熱熱せしめる。その灼熱せるコークス床の上へ鐵材を裝入し熔融せしめると云ふのがその原理である。そこで最も注意を要するのは銑鐵の熔融狀況であるが先づその熔融の起る箇所はと云ふとそれはコークス床の上部である。即ち上方から降りて來た銑鐵は灼熱せるコークス床に達して熔融し雨滴の如くなりコークス床を傳つて爐床へ落ちる。更に爐床には熔融の他にコークス灰、溶劑として裝入せる石灰、原料銑鐵に附着せる砂、Siが燃焼して生じた珪酸鹽及び酸化鐵等が同時に落ちて來る。その場合一部はコークス床を通過する間に既に相混融して熔融温度の低いものになり滴下することもあり得る。然しその大部分は爐床に落ちてから初めて混融し熔滓を造る。而してキユボラによる熔融方法の特徴はとりも直さず銑鐵の熔落時にその表面を被覆する熔滓が存在しないと云ふところに在る。つまり銑鐵は裸面を送風に曝され乍ら熔融する。従つて現

在問題にしつゝある熔融中の溶解氣體に關しそのやうな熔落時の條件が影響し送風状態が熔湯の性質に直接關係して來ると云ふことが先づ諒解される。

特に斯様な熔落ち方をする場合には銑鐵塊の表面が熔融する片端から流れ落ちて了ふ。従つて鐵塊の表面には絶えず新しい湯面が出來て行く譯でその状態を熔湯と送風との接觸なる觀點からみれば兩者の接觸は頗る良好と云ふことになる。一方爐床に溜り或深さをもつやうになれば熔湯の容積に對するその露出表面積の割合が遙かに小さくなる。故に氣體の溶込む速さもずつと遅くなる。之に對し熔落ち時に送風に曝されつゝ鐵塊が熔融して行く状態は氣體の溶込みに極めて便であり假りに接觸時間が短くともその過程に於て相當良く氣體の熔融に對する出入變化が行はれ得る。つまりキユボラに於ては熔融に對する爐氣の影響が可成顯著に現れる。



第 8 圖

キユボラに於ける熔融方式(氣流に曝されつゝ熔落ちる)

猶此處に云ふ送風状態とは單なる風壓、流速、擾亂状態等の物理的因子のみでなく送られる空氣の組成、コークスの燃焼狀況、其他の裝入物から發生せる水蒸氣の分壓等の化學的因子をも指示してゐる。即ち諸般の狀況を綜合して送風氣流と熔融との間に起る化學反應を吟味することが必要なのである。而して灼熱せるコークス層を通過する氣流の組成は燃焼狀況が異なると共に違つて

來るから一定はしてゐないけれども爐頂氣體及び送風量から判斷して大體の見當が付けられる。乃ち第4表に示せる爐頂ガスの組成からも知られるやうに先づ N_2 の割合は略一定し70~80%なる範圍にある。そして残りの20~30%がCO及び CO_2 によつて占められてゐる。唯兩者の生成比は燃焼状態によつて差異がある。又爐内に於ける深度によつても違ふ。その他に極く少量ではあるが鑄物にとつて重大な影響を與へる H_2O が約5%以下程含まれてゐる。

一方に於て爐床に溜つた熔融と熔滓との間に起る反應も亦考慮せねばならない。前床のあるなしに拘らず熔落ちた湯は爐床に溜り暫くの間熔滓と接觸を保つ。よつて單なる脫硫反應のみならず熔滓と熔融との間に行はれるO,N,Hの分配反應に就いても或程度それが進行するものと思はれる。然し現場のキユボラ操業に就いてそのやうな反應の行はれる程度を吟味した上で判斷するに少くとも熔融中の溶

解氣體に關する限り送風の影響の方が熔滓のそれよりも大きく現れるやうである。例へば熔銑中の H が増加する如き場合に就いて考へると H は主として鐵塊の熔落ち時に吸収されるもので爐床に落ちて後熔滓から溶込むものは割合に少ない。猶詳しい説明は後節に於て述べる。

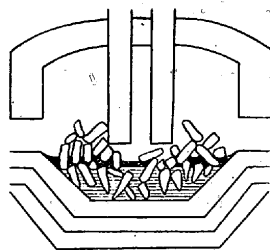
畢竟キュボラに於てはコークス床上で鐵塊が送風に曝されながら熔落ちるその際の狀況が最も大切である。而して爐内の燃焼狀態を判斷する傳手となる爐頂ガス及び熔滓の組成如何は更にそれを熔落ち時の狀況に結付けて吟味する時に一層重要な意味をもつて來る。勿論爐内の化學變化は複雑であり操業法を異にすれば總べてが違つて來る。

又同一キュボラで同一操業法をしつゝある時でも時間の経過と共に爐況が變化して行くことも勿論である。然も上述の如き熔融狀況を知悉し更に次に説明する如き化學反應に對する正しい知識をもちさへするならば左様に複雑な現象に對しても理解の目的は充分に達せられる。即ちキュボラ内部に於て實際に起りつゝある化學變化は非常に複雑にして一見捕捉し難いやうに見える。然しそれをもう少し深く吟味し複雑な變化の中で眞に熔銑の材質決定に大きな役割をなすものを求めれば案外簡単に現象の説明が出来る。そしてキュボラ内の未知現象は送風氣流と熔銑との間の化學反應を理解することにより殆ど總べて明白になるのである。

(b) 電氣爐による熔融。次に電氣爐による熔融方法に就いて考へる。電氣爐に於ては最初爐床にうづ高く装入鐵材を積み電極間に弧光を飛ばして熔融を始める。そして爐床に熔湯が溜り出せば弧光が安定になり溫度が上昇すると共に電極周囲の鐵材が漸次爐床の熔湯池へ落ち込んで行く。猶熔融に當つては熔銑中の Si , Mn , C 等の酸化減耗を防ぐため石灰、螢石、コークスの3者を鐵材と共に装入しカーバイド熔滓を造るのが習慣である。よつて爐床に溜つた熔銑はその表面をカーバイド熔滓で被覆せられてゐる。

そこで電氣爐による熔融方法の特徴と云ふとそれは即ち上述の如き鐵材の熔落ち方がその特徴なのである。即ち電氣爐では熔融の初期は別として鐵材が爐床の熔湯池へ溶込み乍ら熔融して行く。その點がキュボラの場合と根本的に異つた處である。熔湯池へ溶込みつゝと云ふのは説明し直すと鐵材が熔落ちる際爐氣に觸れないで熔融することである。乃ちキュボラでは送風氣流に曝され乍ら熔落ちるのに對し電氣爐では爐氣に曝されず熔湯中に沈んだ部分から次

第に熔融して行く。之は確かに大きな利點に違ひない。猶其他に高温熔融が出来るとか操業が自在だとか若干の利點が擧げられようがその中でも斯様な利點は熔銑中の溶解氣體を減らす意味に於て最大の特長となる。つまり爐氣



第9圖 電氣爐に於ける熔融方式(熔湯に浸漬し乍ら熔融する)

に曝されないで熔落ちることは溶解氣體の量を少くし電氣爐熔銑はその點でキュボラによるものよりも大體信用が置ける筈なのである。尤も上述の如き熔落ちの仕方をするのは理想の場合で常に左様に上手に行くとは限らない。即ち熔湯中に沈まない

で爐氣に露出せるまゝ溶落ちて行く分量の大なることもあらう。又熔融の初期には裸で溶落ちるからその折に多量のガスを吸収することも考へられる。特に電氣爐に装入せる鐵材が著しく錆びてゐたり石灰、螢石或ひは爐床のマグネシヤ等から發生する水蒸氣が多かつたりするとそのやうな熔融初期に熔銑中に吸収せられる水素が増加する虞がある。然し大體に於て氣體の溶込み方は電氣爐の方が少ないに違ひない。

以上は鐵材の熔落ち方に就いて考へたのであるが尙熔落ち後熔銑は熔滓の下で通常 $1\sim3H$ 保持される。従つて熔滓を通じて熔銑中へ多くの氣體が溶込む可能性がある。而してそのやうな溶解現象を正確に論ずるためには氣相、熔滓及び熔銑なる相重なれる3相間に於ける平衡關係を知る必要があるが、之も後節に於て説明する。唯一つこゝで豫め注意してをき度い事は熔滓がカーバイド性なるものに於ては動もすると $[H]$ の高い熔銑が出来易いと云ふ事實である。即ち熔銑中の $[H]$ は熔滓の性質によつて大いに影響される。そして電氣爐に於ける如く熔滓がカーバイド性なる場合にはその熔銑に對する影響が酸化性且酸性なる熔滓の場合よりもずつと著しいのである。

その他電氣爐に於て案外不注意にされてゐるのではないかと想像されることに爐床の乾燥がある。勿論爐床を一通り乾燥させることは必ず行はれてをる。然し電氣爐は今日のところ鹽基性爐が用ひられてをり爐床のマグネシヤは周知の如く水分を吸ひ易い。尤も加熱されてをれば殆ど吸収しないが猶多少は吸濕する。特に連續運轉でなく夜間爐體が冷却するやうな場合にはそのやうな虞があり又修理を行つた後に於ては餘程完全に乾燥した積りでも爐床の深部迄はその乾燥が及び難からう。そこで熔融時に爐床の加熱度

が高まると共に深部から水蒸氣が発生しその H_2O が熔銑に觸れ湯の中へ H を溶込ませる。

畢竟現在行はれてゐる鹽基性電氣爐操業法に於ては種々なる原因から熔銑中に H が溶込み易く、そのために次章に述べるやうな氣泡及び引け巢を生じることがある。然し上述の如き諸事實を心得て爐床、裝入材料の乾燥を充分に行ひ且熔滓の性質に注意するならばキューボラよりも確かに氣體の溶解量少なき熔湯が得られ健全な鑄物が出来るに相違ない。但此處で $[O]$ に就いては電氣爐熔銑に於てそれが却つて増加し易いと云ふ例外的な現象が往々起る。と云ふのは前節に於て説明せる如く熔銑の加熱温度を高めると熔湯の表面から新たに溶込む O 以外にその湯の内部に膠質狀に浮遊せる珪酸鹽微粒子の再溶解するものが増加する。従つて如何なる爐で熔融するも高温熔融すれば $[O]$ が増す。尤も元來珪酸鹽微粒子の少ない銑鐵であれば、變化はなからうが一般に左様な傾向がある。ところで $[O]$ の増加することは鑄巢の發生よりも寧ろ鑄鐵の黒鉛組織に異常性を呈せしめたり或ひは所謂湯が固いと云ふのであらうか即ちチルし易い傾向を湯に與へる。猶詳しい説明は既發表の論文を参照して頂きたい。

結局電氣爐で熔融すれば必ず斯様になると云ふ如き大雑把なことは言へない。例へば $[O]$ に就いても爐氣、熔滓、熔融温度の高低、保持時間の長さ、或ひは裝入材料の性質等の差異によつて $[O]$ が増したり増さなかつたりする。又 $[H]$ に就いても同様なことが云へる。然し以上の説明により $[O]$ 或ひは $[H]$ の増減の原因となる諸因子は判明する。そこで今度は實際に操業しつゝある現場で經驗された多くの現象を熔銑中の溶解氣體に結び付ける。さうしてそのやうな現象を分析し更に熔融方法如何なる條件に於て現象に影響したかを追求して行く。

5. 熔銑湯面に於ける還元氣層の生成

熔銑は熔落ちた時既に原料銑に由來する或量の氣體を溶解してゐる。然し第3節に於て説明せる如く熔落ち時のその蒸氣壓は大氣壓よりも可成低い。故に熔融と共に直ちに外から氣體が溶込まうとする。特にキューボラに於ては銑鐵が熔落ちる際裸面が送風氣流に曝されつゝ熔融して行くから爐氣と熔銑との間の接觸が完全である。よつて兩者の間に行はれる可き反應は相當良く進む。

今キューボラに於ける反應を例として考へる。その場合爐氣の組成は前述の如く略一定してをり

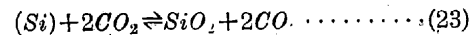
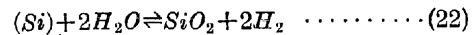
$$P_{N_2} \quad 0.70 \sim 0.80 \text{ atm}$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} \quad 0.20 \sim 0.30 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} \quad 0.01 \sim 0.05 \text{ atm}$$

なる範圍にある。3者の中で H_2O に就いては次節に於て更に説明を加へるが大體このやうな範圍である。ところで斯様な組成の爐氣が熔銑との間に其儘で平衡を成立たせ得るや否やを先づ考へるにそのやうな可能性は全くない。詳しい説明は平衡狀態圖を描けば明らかになるがこゝでは結論のみを述べて詳細を略する。つまり熔銑は C, Si, Mn 等の還元力の強い成分を澤山に含んでゐる。よつて爐氣中の酸化性成分 CO_2 及び H_2O が殆ど全部還元し消失して了はない限り兩相間には平衡が成立しない事が明白である。

そこで爐氣が熔銑に觸れたとする。さうするとその瞬間兩者の間に反應が起るがその反應は先づ第一に熔銑中の最も酸化され易い成分 Si と爐氣中の CO_2 及び H_2O との間に行はれる。即ち



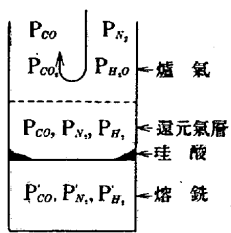
なる反應が起る。ところで斯様な反應は湯面に皮膜を作る反應として周知のものである。猶生成せる酸化物は SiO_2 を主とするがその他に着色成分として $2MnO, FeO$ をも含む。そして斯様な反應自身は殆ど完全に右方へ進むものであり例へば爐氣が靜止せる状態にあれば爐氣中の H_2O, CO_2 は直ぐに消失する。例へばルツポで熔銑を融かし且完全に蓋をせる場合には左様になる。而して H_2O, CO_2 が還元消失すると云ふことはその代りに H_2 と CO とが生成したことを意味する。斯様にして爐氣は熔銑に觸れると殆ど同時にその組成が變る。即ち H_2O は H_2 に、 CO_2 は CO に還元される。然し氣壓に就いてみれば上記の反應が容積變化を伴はぬとの理由により全氣壓には變化なく唯 P_{H_2O} が P_{H_2} に又 P_{CO_2} が P_{CO} に同壓變化をしたに過ぎない。よつて例へば $P_{N_2} = 0.70 \text{ (atm)}$, $P_{CO} = 0.20$, $P_{CO_2} = 0.08$, $P_{H_2O} = 0.02$ なる如き爐氣が熔銑と暫時共存してゐれば4者の中 P_{N_2} のみには變化なきも P_{CO} は CO_2 の還元により 0.08 atm を加へ又 P_{H_2O} はそのまま P_{H_2} となる。結局暫時の後には

$$P_{N_2} = 0.70 \text{ (atm)}$$

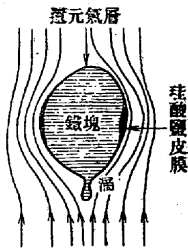
$$P_{CO} = 0.28$$

$$P_{H_2} = 0.02$$

となる。つまり熔銑と爐氣とが觸れ合へば直ちに斯様な變化が起り爐氣が還元性に變る。



第 10 圖 熔銑表面に於ける還元氣層の生成



第 11 圖 鐵塊が氣流に曝されつゝ熔落ちる時の有様

此處で更に熔銑と爐氣との間の平衡即ち氣體が熔銑中に溶込む反應を考へる。その場合に先づ問題になるものは熔銑に直接觸れてゐる氣體の組成如何である。と云ふのは熔銑に爐氣が接觸すれば直ちに上述のやうな還元反應が起るのであるから爐氣そのものと湯面に直接觸れてゐる氣體とは組成が異なる。例へば爐氣中に含まれてゐた H_2O は湯面で H_2 に還元され消失してしまふ。依つて若し爐氣が靜止してゐるならば湯面附近の氣體は N_2, CO 及び H_2 のみとなり CO_2, H_2O は殆ど存在しなくなる。唯擴散により徐々に CO_2, H_2O が他から移つては來るが移動して來た片端から還元されてしまふ。従つて圖示の如く熔銑の表面は N_2, CO 及び H_2 のみよりなる還元氣層で被覆される。つまり CO_2, H_2O は最初はとも角暫時の後には湯面附近から殆ど消えてしまふ。依つて湯面に直接觸れる氣體は N_2, CO, H_2 の 3 者のみである。而して今それ等の氣體が熔銑の内部へ溶込む第 2 段目の反應に於て問題となる氣體が爐氣そのものではなくして斯様な湯面に直接觸れてゐる還元氣層に在る事は斷るまでもあるまい。即ち熔銑中へ外から氣體が溶込むか或ひは内から溶解氣體が蒸發して出ると云ふやうな反應は還元氣層對溶解氣體間の平衡法則に従つて行はれるもので爐氣自身はその反應に對して間接的な意味しかもたない。例へば爐氣中に H_2O が含まれてゐれば湯面の還元氣層中ではそれが H_2 に變る。而してその水素分壓 P_{H_2} が直接熔銑に作用し H を溶かし込むのである。

猶斯様な事實は實驗によつて明らかに證明せられる。即ち熔銑中に種々なる分壓の水蒸氣を吹込む事により H が容易に溶込むと云ふ事實が良く分る。實驗は N_2 と H_2O とを任意の割合に混合して送風すれば面白く猶 H が溶解せることは鑄造試片に氣泡或ひは巢を夥しく生ずる事によつて知られる。又 H_2O を吹込めば珪酸鹽の鐵滓が出来るがその後分析により $C\%$ に變化なきか否かを調べたのに $C\%$ は少しも減少してゐなかつた。つまり還元反應としては (22) のみが起り Si が相當量含まれてゐる限り炭素の

燃燒は起らないと云ふ先述の説明を裏書する。そして水蒸氣を吹込むことが結果に於て H_2 を吹込めることと全く同様になる事實は鑄鐵の熔融を行ふ場合に常に記憶し注意せねばならぬ。

以上は爐氣が靜止せるものとして還元氣層の生成を考へたのであるが實際キユボラ内で銑鐵が熔落ちる際の爐氣の狀況は左様に靜止しては居らない。即ち爐氣は可成の流速をもつてゐるから還元氣層もそのやうな氣流によつて攪亂作用を受ける。その場合に若しも鐵塊の凡ゆる面に對して氣流が衝突し激しい攪亂作用が行はれるならば還元氣層は出來難い。よつて N_2, CO の他に H_2O, CO_2 を含む酸化性の氣體に直接湯面が曝され、その結果 Si の酸化が起る。ところで注意すべき事は還元氣層が出來なければ結局湯面に於て H_2 の分壓がなくなると云ふ事で猶 P_{H_2} がなければ熔銑へ溶込む H も亦當然よくなる譯である。即ち氣流が激しく湯面に停滯せる還元氣層の生成が不可能なる狀況では假令流速中に H_2O を含むとも H の溶解は行はれないのである。一方 O に就いては斯様な酸化性の爐氣が Si の酸化を激しくするのみならず同時にその熔銑中に於ける O の溶解を促進し $[O]$ を増加する。

然し乍ら猶良く考へると爐内に於ける氣流がそれ程激しく鐵塊の表面に當るとの考も亦實狀ではないやうである。と云ふのは一個の鐵塊に就いて、それを或氣流中に置き風の強く當る箇所を吟味するとき、そのやうな箇所は鐵塊の兩側面に限られ上下面に於ては著しく流速が殺がれる。従つて氣流に眞正面に曝される部分は寧ろ少く平均して鐵塊表面の流速は大して速くないものと云へる。依つて還元氣層の出來る可能性はある。唯或程度の氣流はあるから出來た還元氣層も爐氣が靜止せる場合程完全ではなく多少未還元の CO_2, H_2O を含んでゐる。そのために H_2 の分壓がそれだけ低くなり熔銑中に溶込むべき H も亦少くなる。

畢竟或組成の爐氣内に熔銑を置いた場合その湯面近くだけが Si により素早く還元作用を受ける。故に爐氣中に含まれてゐる H_2O は H_2 として湯面に觸れることになりその P_{H_2} に従つて熔銑中に H が溶込む。猶氣流の速さが大なれば生成せる H_2 の停滯が許されないから湯面に於ける P_{H_2} はなくなり H の溶込みもよくなる。然し實際には流速が餘程大きくない限り還元氣層が生じ爐氣中の H_2O は H_2 として湯面に作用し H を溶解させるのである。

6. 還元氣層の組成と氣體の溶解條件

斯様にして爐氣が熔銑の表面に觸れる部分には常に還元

氣層が出来てゐる。よつて爐氣と熔銑との間の反應を考へる場合反應を直接支配するものは爐氣そのものではなく實際にはそのやうな還元氣層の組成如何であることが分る。ところで爐氣の組成が例へばキューボラ送風の實例として

$$P_{N_2} = 0.70 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 0.20$$

$$P_{CO_2} = 0.08$$

$$P_{H_2O} = 0.02$$

なる場合を採る。更に爐氣の流速は可成大きくとも鐵塊の表面では一般に流速が著しく殺がれてゐるものとし還元氣層の生成を考へる。さうすると還元氣層の組成は前述の如く P_{H_2O} がそのまま P_{H_2} になり又 P_{CO_2} が P_{CO} に加壓されて

$$P_{N_2} = 0.70 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 0.28$$

$$P_{H_2} = 0.02$$

となる。つまり鐵塊は斯様な組成の還元氣層に包まれつゝ熔落ちて行く。

そこで更にそのやうな組成の氣體と熔銑との接觸に伴ふ氣體の溶解反應を考へる。その場合氣體溶解の條件は第1章第2節に説明せる如く P_{N_2} , P_{CO} , P_{H_2} なる外壓と P'_{N_2} , P'_{CO} , P'_{H_2} なる蒸氣壓との間の壓差によつて與へられる。即ち今3者が全部熔銑中に溶込まうとする傾向をもつとするならばそこでは

$$P_{N_2} > P'_{N_2}, \quad P_{CO} > P'_{CO}, \quad P_{H_2} > P'_{H_2}$$

なる壓差關係が各々に就いて成立つてゐることを意味する。或ひは別な場合に於て N_2 , H_2 は溶解の傾向をもつのに對し CO は蒸發の傾向を示すことも斯様な壓差關係により考へられる。其處で銑鐵が熔落ちた直後の氣體蒸氣壓に就いては先に述べた如く一般に不飽和状態に在り

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} < 1 \text{ (atm)}$$

即ち熔落ち直後の全蒸氣壓は常に大氣壓よりも低いのである。その理由は原料銑鐵の履歴を考へれば明らかであり左様な銑鐵も最初熔鑛爐から流出た當時に於てはそれが飽和状態にあつたに違ひない。然し冷却及び凝固時に CO , N_2 , H_2 としてその一部が逸出し更に O のみは凝固時にその全部が珪酸鹽として析出する。而も珪酸鹽は難溶性であり析出は速やかであつても反對過程の溶解となると時間を要する。故に熔落ち直後の P'_{CO} は特に低い。そして全蒸氣壓も大氣壓に比較して可成低い値を示す。つまり再熔融した直後の熔銑は不飽和状態に在り従つて外から氣體が溶込

まうとするには好都合な状態であると云へる。よつて銑鐵が爐氣に曝され乍ら熔落ちて行く場合の如き爐氣と熔銑との接觸が完全なる場合には逸早く氣體の溶解が行はれるものと思はれるのである。猶此處で熔銑に對する氣體の溶解速度を調べてみるに O, N, H の中で H は特に素早く熔銑中に溶込む。又 O, N も決して遅くない溶解速度を示す。その證據にはキューボラで熔融せる湯は一般に飽和してゐると云ふ事實が擧げられる。即ち流出する湯は屢々沸騰を起しその結果火花を飛してゐる。然るに同一銑鐵を熔融するもルツボ或ひは電氣爐であれば沸騰は殆ど起らない。それは其等の爐で熔融する場合には明らかに外から溶込む氣體の量が僅少であると云ふ理由に依る。つまり銑鐵をなる可く爐氣に曝されないやうにして熔融すれば溶解氣體量の少ない不飽和熔銑が得られる。之に對し爐氣に曝されつゝ熔融するキューボラに於ける如き場合には熔銑が容易に飽和状態に達する。斯様な事實からして熔銑に對する氣體の溶解速度の比較的大なることは十分に證據付けられる。

畢竟接觸さへ完全に行はれるならば還元氣層と熔銑との間には短時間の中に略平衡に近い状態が成立つ。即ち還元氣層に於ける各氣體の分壓と對應する各蒸氣壓が互に等しくなり

$$P_{CO} = P'_{CO}, \quad P_{N_2} = P'_{N_2}, \quad P_{H_2} = P'_{H_2}$$

且全蒸氣壓が大氣壓に等しくなり熔銑は飽和して

$$P'_{CO} + P'_{N_2} + P'_{H_2} = 1 \text{ (atm)}$$

となる。つまり $P'_{CO} = 0.28 \text{ (atm)}$, $P'_{N_2} = 0.70 \text{ (atm)}$, $P'_{H_2} = 0.02 \text{ (atm)}$ となる筈である。然し乍ら斯様な状態が實際にはなかなか成立し難いと云ふことも亦考へられる。即ち湯面に於ける攪亂作用により還元氣層が常に動揺する。その結果 H_2 の停滯を妨げ又 H_2O 及び CO_2 が絶えず湯面に送られて來ると云ふのが實狀であらう。従つて還元氣層の組成は N_2 , CO , H_2 以外に酸化性の CO_2 , H_2O をも僅か含んでゐる。よつて上述の爐氣に就いて還元氣層の組成を考へる場合 P_{N_2} のみは不變なるも P_{CO} , P_{H_2} は狀況により種々變化する。而してその氣壓は

$$P_{N_2} = 0.70 \text{ (atm)}, \quad P_{CO} + P_{CO_2} = 0.28$$

$$P_{H_2O} + P_{H_2} = 0.02$$

となり一部分 P_{CO_2} , P_{H_2O} なる分壓が残る。その結果熔銑中に溶込む氣體の量も變化するが就中 $[H]$ に對する影響は著しい。即ち熔銑中の $[H]$ は還元氣層の生成狀況によつて最も著しく變化し同氣層を攪亂する氣流が激しい程 H の溶解量が減少する。一方斯様な状態を O の溶解量に就いて

吟味すると O は H とは正反對な性質を示し H_2O, CO_2 の分壓が増加するに従つて熔銑中の $[O]$ が同じく増して行く。

更に H_2O, CO_2 の湯面に觸れる量が一層多くそのために湯面に珪酸鹽の皮膜を生ずるやうになれば O の溶解が最も速かに行はれる許りでなく溶解量も亦最大となる。而して其場合には湯面に於ける珪酸鹽の皮膜が厚くなり爐氣と熔銑との間が隔てられる。従つて今迄述べて來た如き爐氣對熔銑の直接反應は行はれない。言換へると熔銑中に於ける溶解氣體の各濃度は爐氣とは無關係になり例へば N に就いて $P_{N_2} = P'_{N_2}$ なる如き平衡は實現しなくなる。結局熔銑に對する氣體の溶解反應を理解するには上述の如き還元氣層の生成を知ることが是非必要である。就中爐氣の流速が左程大ならざる部分に於て左様な還元氣層が生成し易い。而して還元氣層が出来る如き狀況に於て H の溶解が促進せしめられると云ふ事實には特別な注意を要する。猶還元氣層が出来る状態は結局熔銑の酸化作用が弱い場合であるから殆ど湯面に皮膜を生じない。又假りに出来たとしてもその皮膜は薄く且結晶質であることが知られる。故に左様な皮膜は爐氣と熔銑との接觸を妨げない。然るに爐氣の酸化作用が激しくなると厚い皮膜が出来て爐氣と熔銑との接觸を妨げる。よつて次に左様な場合に就いて説明を加へよう。

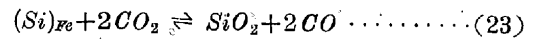
7. 湯面に於ける酸化皮膜の生成と氣體の溶解條件

熔銑の湯面に酸化性の氣體が觸れると其處に直ちに珪酸鹽の皮膜が出来る。その反應は (22), (23) なる如き式で示されるが尙 SiO_2 の他に一部 FeO, MnO も出来るから生成するものはそれ等の珪酸鹽である。ところで還元氣層が出来るやうであれば湯面の酸化は僅かしか行はれない。然も左様な酸化性の微弱な雰囲気の下で出来る珪酸鹽は殆ど純粹な SiO_2 に近いものなることが實驗により確められる。従つて爐氣と熔銑との接觸を妨げる如き皮膜は出来ず還元氣層の組成が直接熔銑中に溶込む氣體の濃度を支配することになる。然るに熔銑の酸化が激しくなると其様な條件に相違が出来る。と云ふのは單に生成する酸化物が多くと云ふ理由のみでなく酸化性の強い雰囲気で出来る珪酸鹽は周知のやうに FeO, MnO を多く含む着色鐵滓であり熔融點が低い。故に餘計に湯面を被覆する皮膜を作り易い。而して左様な皮膜は爐氣と熔銑との間を隔て、了ふ。従つて其様な場合には爐氣の影響よりも其皮膜の影響の方が直接に現れる。就中熔銑中の $[O]$ は皮膜の性質によつてその

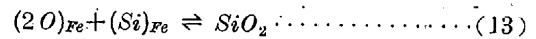
濃度が與へられる。既に繰返し説明せる如く熔銑中の $[O]$ は一般に爐氣中の P_{CO} に比例し平衡状態に於ては兩者間に

$$[O] = \frac{P_{CO}}{k_o[C]} \dots\dots\dots (1)$$

なる關係が與へられる。然しこゝで改めて注意を加へ度いことがある。それは斯様な等式關係が與へられるには熔銑と爐氣との間に平衡が成立つてゐる事を條件としてゐる。言換へると爐氣が僅少の CO_2, H_2O 等を含んでゐても爐氣と熔銑との間には最早平衡が成立たない。即ち Si の酸化が進行し湯面の皮膜は厚くなつて行く。よつて其様な状態に於て O の溶解反應を考へるならば上記の平衡關係は勿論成立たない。そこで今一度湯面に皮膜の出来る條件を考へ直してみる。例へば CO_2 が湯面に觸れ



なる酸化反應が起つたとしてその反應を更に分析してみる。さうすると其處では次の2反應が同時に起つてゐる筈である。 $CO_2 \rightleftharpoons (O)_{Fe} + CO$

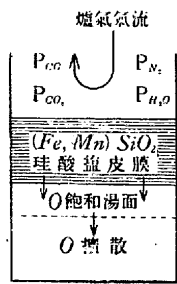


處で第2段の (13) なる反應は熔銑中の $[O]$ が $[Si]$ に關し飽和状態に達した場合に初めて起る。言換へると熔銑中に於て SiO_2 が生成したとすればそこでは必ず $[O]$ が $[Si]$ に關し飽和點に達してゐる。つまり湯面に酸化皮膜が出来たとすればその湯面近くの熔銑は珪酸鹽に就いて飽和してゐる事を示す。そしてそのやうな場合に於ける飽和 $[O]$ は次式によつて與へられる。

$$[O] = \sqrt{k_{Si}/[Si]} \dots\dots\dots (14)$$

ところで此式に於て $[Si]$ は熔銑に就いて與へられた値をもつ。よつて飽和 $[O]$ も亦熔銑の各 $[Si]$ に就いて決つた値になる。つまり湯面に皮膜が出来たか出来ないかと云ふ單にそれだけの條件で以て熔銑中の $[O]$ が飽和してゐるか否かが分る譯である。而して飽和 $[O]$ の大小は $[Si]$ のみによつて變化すべきものであるから他の條件即ち爐氣の酸化性強弱或ひは生成せる酸化皮膜の組成等は飽和 $[O]$ に無關係である。その事が最も大切な注意を要する點である。例へば爐氣中 CO_2, H_2O が多く湯面の酸化が特に激しい場合にも若し熔銑全體としての $[Si]$ の減少が大してなければ飽和 $[O]$ に變りはない。

畢竟湯面に皮膜を生じる如き狀況に於てはそのやうな皮膜の直下に在る熔銑が珪酸鹽即ち $[O]$ に就いて飽和状態に達してゐる。従つて O が湯面から更に内部へ向つて擴



第12圖 湯面に於ける酸化皮膜の生成と酸素の溶解

散して行く溶解の速さもその場合に於て最も迅速なる可きである。而して斯様な場合に於ては 爐氣が熔銑に直接作用しないから氣體溶解に關しても 爐氣は直接の關係を持たない。一方還元氣層が出来るやうな場合には同氣層の各分壓と熔銑の各蒸氣壓との間に等壓平衡が成立つ。之れに對し酸化が激しく皮膜が厚く出

来る如き場合には両者が相互に無關係になる。即ち爐氣中に N_2 , H_2 が含まれてゐても皮膜に隔てられて溶解が邪魔される。特に H は酸化皮膜が出来る狀況に於ては其溶解が全く行はれない。その理由は後に説明する。従つて熔銑中の P'_{N_2} , P'_{H_2} と P_{N_2} , P_{H_2} とは對應しなくなるのである。然るに $[O]$ に就いてのみは上述の如く 爐氣が直接湯面に觸れなくとも珪酸鹽の皮膜から O が熔銑中へ溶込んで行く。而して皮膜に接觸せる湯面は $[O]$ に就いて飽和状態に在り一般に皮膜の出来る狀況に於ては最も多量の O が最も速かに熔銑中に溶解する。

8. キュボラ内の爐氣狀況と水蒸氣壓

以上述べて來た種々なる事項を纏めてキュボラに於ける熔融狀況と溶解氣體との關係を結論的に説明すると次の如くなる。即ち同爐に於ては鐵塊が送風に曝されながら熔落ちるところに最も重要な特質がある。而して送風氣流の狀況により鐵塊の熔落ちて行く表面に還元氣層の出来る部分と湯面に酸化皮膜の出来る部分とを生ずる。還元氣層は氣流の停滯する箇所が生じ易い。そして其部分からはその氣層に於ける各氣體の分壓に對應して N , H , O の3者が溶込んで來る。一方酸化皮膜は氣流の激しい部分に生じ易くその箇所からは主として O のみが溶込む。

猶キュボラ内の爐氣組成は大體一定した範圍内に在り

$$P_{N_2} = 0.70 \sim 0.80 \text{ atm}$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} = 0.20 \sim 0.30$$

$$P_{H_2O} = 0.01 \sim 0.05$$

然し之に對應すべき熔銑に於ける各氣體の蒸氣壓は組成の略同一な熔銑に就いてすら値がまちまちなのが普通である。その理由は上述の如く 爐氣の組成が一定でも氣流の狀態によつて溶解條件が大いに異なると云ふところに見出される。即ちキュボラ的设计、コークス、鐵塊等の裝入物の形狀が送風條件と同じく氣流に大きく影響しそれに従つて氣體の溶解量が異なつて來るのである。然し 爐氣の組成が左

様な範圍に在る以上氣體の溶解量にも一定の制限は與へられてゐる。即ちそのやうな制限を溶解氣體の蒸氣壓に就いて考へれば次の如くなる。

$$P'_{N_2} < P_{N_2} = 0.70 \sim 0.80 \text{ atm} \dots\dots\dots(24)$$

$$P'_{H_2} < P_{H_2O} = 0.01 \sim 0.05 \text{ atm} \dots\dots\dots(25)$$

こゝで P_{H_2O} なる水蒸氣壓は還元氣層に於てそのまま P_{H_2} なる水素氣壓に變化し更に熔銑中に H を溶し込む。従つて熔銑のもつ P'_{H_2} は 爐氣中の P_{H_2O} に直接關係することになる。更に P'_{CO} に就いては前節の説明から

$$0.20 \sim 0.30 \text{ atm} < P'_{CO} < k_o [C] \sqrt{\frac{k_{Si}}{[Si]}} = P_{CO}^{\#} \dots\dots\dots(26)$$

なる範圍内にそれがあつるものと考へられる。猶其他に熔銑の全蒸氣壓が大氣壓に略等しいと云ふ飽和條件の成立つこともある。それはキュボラから出た湯が直ちに沸騰を始めるといふ如き場合を指示するものであるが一般に熔銑の全蒸氣壓は大氣壓に近い値になつてゐる事が多い。即ち

$$P'_{N_2} + P'_{CO} + P'_{H_2} \doteq 1 \text{ (atm)} \dots\dots\dots(27)$$

なる關係が成立つ。つまりキュボラ内に在る熔銑は大概略飽和状態に達してゐる。そこで P'_{H_2} は上述の値の如く低壓であるから省略すれば

$$P'_{N_2} + P'_{CO} \doteq 1 \dots\dots\dots(28)$$

乃ち熔銑中に於て $[N]$ が増せば $[O]$ が減ると云ふ直線關係が得られる。

こゝでキュボラ送風氣流中の水蒸氣壓に就いてももう少し詳しい説明を加へようと思ふ。と云ふのは次章に於て説明するやうに熔銑中の $[H]$ は元來その濃度が $[O]$ 及び $[N]$ に比して少ないにも拘らずそれが鑄物を害する程度に於ては3者の中で最も著しい作用をする。その理由は P'_{H_2} の著しい偏析性に在る。依つて熔銑中の P'_{H_2} を可能なる限り低くすることは何よりも肝要な事なのであるがそれには 爐氣中の水蒸氣壓 P_{H_2O} を下げる事が必要である。然し實際問題として 爐氣中の水蒸氣壓を下げる事は相當以上に困難なことである。

そこで先づ 爐氣中の水蒸氣の由來を考へると

- (1) 大氣中の水分
- (2) コークスの燃焼によつて生ずる H_2O
- (3) 鐵材、石灰石其他の裝入物より發生する H_2O
- (4) 爐體から蒸發する H_2O

第一に大氣中の水分に就いては夏季と冬季、雨天と晴天で濕度が大いに異なる。その大體の範圍を示すと

$$\text{夏季 } 0.015 \sim 0.035 \text{ atm}$$

冬季 0.005~0.01 atm

第二にはコークスから燃焼によつて生ずるものであるが之れは量的に言つてかなり重要な水蒸氣の供給源である。即ち普通鑄物用として使はれてゐるコークスの分析値を吟味すると必ず相當量の H_2O 及び H が含まれてゐる。例へば燃料便覽所載の表を参照すると次の如くである。

第 5 表 コークスの分析値

名 稱	$H_2O\%$	$H\%$	全 $H\%$	全 $H_2O m^3/kg$
鑄物用コークス	0.26	0.27	0.30	0.0336
製鐵用コークス	0.77	0.35	0.44	—
ガスコークス	3.85	0.35	0.78	—

處でコークスは一般に石炭を $1,100\sim 1,200^\circ C$ の高温で乾溜して造られたものである。然も猶此表に見られるやうな水分と炭化水素とを相當に残してゐると云ふ點には特別な注意を必要とする。即ちコークス中に含まれてゐる H は左様な履歴から考へてそれが單にコークスを灼熱しただけでは揮發し難い性質のものである事が明らかである。従つてキューボラ内に於ても灼熱のみで揮發分が逃げる事はなく言換へるとコークスが燃焼する際に初めてそれが H_2O となつて發生する事を知るのである。そこで上表の鑄物用コークスに就いて全 H が H_2O となつて發生したとしその容積（標準状態に於ける）を計算すると上表に示せる如く $1kg$ のコークスから $0.0336 m^3$ の水蒸氣が出ることになる。尤も斯様な値はコークスの種類により大差のあるものと思ふが一つの目安として之れを示したのである。

一方に於て送風量をみるとコークス $1kg$ を燃焼させるに大體 $6\sim 8 m^3$ の空氣を送ると云ふのがキューボラ操業の標準である。従つて上述の $1kg$ のコークスから發生せる水蒸氣 $0.0336 m^3$ は $6\sim 8 m^3$ の空氣によつて薄められることになる。よつてそのやうな水蒸氣を氣壓で示すと大體 $0.005 atm$ となる。この値は大氣中の水分に比して必ずしも大きいとは云へない。然し決して無視出來ないものである。特に第 5 表にも表はされてゐるやうにコークスの性質が悪くなると $H\%$ が増す傾向を示す。又惡質コークスを使用すると必然的に地金に對するコークス量を増さねばならなくなり、そのために燃焼によつて發生する水蒸氣の割合はもつと多くなるに違ひない。

其他第三の装入物、第四の爐體の乾燥不十分なる原因から發生する水蒸氣も一應考慮すべきである。然しコークスを含む装入物中の鐵銹、濕氣等から生ずる水蒸氣はその大部分が爐内の熔解帯よりも上方に於て乾燥されて了ふ。よつて比較的心配しなくて良いと思ふけれども熔湯の降り

が特に速かつたりすると乾燥し切れなくて熔解帯まで來て了ふこともあらう。又一般に乾燥と云ふ事は容易なやうで案外難しく大部分の水分は簡単に逃げて了ふ代りに極く一部分のみは赤熱しても中々蒸發して逃げないことが多い。故に装入物の乾燥も亦十分に注意して行ふ可きことが知られるのである。

畢竟キューボラの氣流中に含まれてゐる水蒸氣壓は大氣中の水分に最も多く由來する。その次にはコークスの燃焼によるもの、それから装入物から蒸發するものが加はる。そして冬季の絶對濕度最も低き時期に於て爐氣のもつ水蒸氣壓は大體 $0.01 atm$ 位になる。反對に夏季の絶對濕度最も高き時期にはコークスの燃焼により發生せるものを加へて

$$P_{H_2O} > 0.04 atm$$

なる高壓になる場合も屢々ある。従つて夏季特に梅雨期等には送風空氣の脱濕と云ふ事が大いに意味をもつて來る。最近送風空氣を冷却脱濕する方法が若干の工場に於て行はれ始めたが興味ある結果が待たれる。然し乍ら此處で空氣の脱濕さへ完全に行へば鑄巢はなくなる筈だと云ふやうな常識的速断は誤りで事實は左様に簡單には行かない。即ち鑄巢が出来るのは H のみの作用ではなく、 N にも亦 O にも同様にその原因がある。よつて P'_{H_2} を減じて P'_{N_2} 或ひは P'_{CO} が依然として高ければ鑄巢を完全に防止することが出來ないのである。つまり脱濕の効果を 100% に期待するのは誤りであるけれども、その効果が或程度大きく現れる可能性は充分にあると云へよう。

9. 電氣爐熔融に於ける造滓と氣體の溶解

今迄は主としてキューボラに於ける化學變化に就いて説明して來た。電氣爐に就いても亦爐氣と熔銑との間の化學變化が問題になることに變りはない。然し先に述べたやうに後者に於ては鐵塊が熔落ちて行く有様が前者と異なるから熔銑と爐氣との間の接觸はそれ程良くは行はれない。よつて電氣爐に於ては熔銑と熔滓との間の化學變化の方が寧ろ主な問題となるやうに思はれるのである。現在電氣爐鑄鐵の熔融方法としては鹽基性の爐でカーバイド熔滓を造る方法が普通行はれてゐる。即ち石灰石にコークスを混じてカーバイドを造り且熔融溫度を下げるために螢石を相當多量に加へる。そこで斯様な熔融方法の特質を考へる必要がある譯であるが従來はそのやうな點に關し殆ど吟味が進められてゐなかつた。よつて詳しく論ずるとなると非常に長くなるのであるがこゝでは成る可く簡單に結論的なこと

のみを説明し詳細は別論文に譲らうと思ふ。

先づカーバイド熔滓を造る目的の一つは脱硫に在ると云はれる。然し實を云ふと脱硫が問題になる程多量の硫黄分を含む粗悪鐵材を熔融するのなら兎も角電氣爐に於てはコークスから新たに硫黄の混入する憂ひがない。よつて本當に脱硫を必要とする場合は少ないのではないかと思ふ。然も左様な操業方法を行つて良結果を得たとすればそれは脱硫のためではなく他の原因があるに違ひないのである。而してその理由とは即ち熔銑の P'_{Co} 及び P'_{N_2} を減らすと云ふ作用に在るのであつて以下そのやうな事實に就いて説明を加へる。

先づ脱酸作用に就いて考へるにカーバイド造滓をすれば $[O]$ が減ると云ふことは常識的にも明瞭に知られる事柄である。と云ふのは前節に於て説明した如く熔銑中に O が最も多量且迅速に溶込む條件は湯面に酸化皮膜を作つてやる事である。即ち珪酸鹽の皮膜が出来る状態は言換へると湯面に於ける $[O]$ が飽和せる状態であるからそのやうな状況に於て O が最も多量且迅速に溶込んで行く事は確かである。尙其場合生成する珪酸鹽の皮膜はその組成に於て酸化性の酸性熔滓に類似せるものであるから、言換へると湯面に酸化性の酸性熔滓を造つてやれば酸素が溶込み易くなると云ふことになる。酸化性の熔滓を造れば O の溶込み方が増加すると云ふ傾向は必ずしも酸性のものに限らない。即ち鹽基性のものでも酸化性ならば同様な作用をする。その理由は要するに熔銑中の $[Si]$ が減少して行くと云ふ状態に在ればその事はとりも直さず $[O]$ の増加を意味するからである。乃ち熔銑の組成如何によらず若し湯面に於て Si の酸化が行はれるやうであればその事は湯面附近に於ける熔銑が O により飽和されたことを示す。言換へると熔銑が O により飽和されてからでなければ理論上 Si の酸化が決して起らないのである。従つて O の溶解に就いては酸性、鹽基性の差よりもそれが酸化性であるかないかが重要な影響を及ぼす。唯兩者共酸化性にして FeO の含有量も同程度と云ふ如き場合に就いて比較を行へば鹽基性の方が強い酸化力をもつと云ふ特徴はある。その理由は化學反應の速度に關係するのであるが詳論は別稿にする。

斯様に熔滓が酸化性なることは $[O]$ の増加を促す。よつて熔銑中の $[O]$ を減らすには熔滓を中性にするか或ひは更に還元性にして脱酸を行はしめなければならぬ。カーバイド熔滓は此の意味に於て一つの主要な役割を果して

る。更に一般に湯面を熔滓で覆ふことは大氣中から N が溶込まうとするのを防ぐ働もする。但カーバイド熔滓の場合には大氣中の N_2 が一旦熔滓中に $CaCN_2$ なる如き形で溶込み更に熔滓から熔銑中へと移つて行く可能性が考へられる。然しそれにしても H に比較して擴散速度の遅い N に就いては溶解が間接になり中間で熔滓を経ると夫れだけその速度が遅くなり結局 N の溶解量を或程度少くするやうに考へられる。

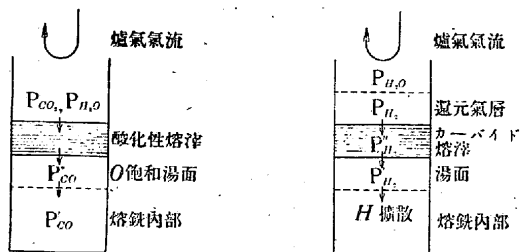
猶こゝで注意して置きたいことがある。それは上記のやうにカーバイド熔滓を造つて熔融すれば少くとも外から溶込む O を防ぐことが出来る。従つて電氣爐熔銑は一般に $[O]$ が少ない筈である。然るに實際の操業上で經驗したところでは往々全く反對の事象が觀察されることもある。例へば電氣爐鑄鐵が或場合固くなつて困ると云ふやうな事が言はれ又黒鉛組織が微細になり過ぎる結果フェライトが発生し勝ちである等とも言はれる。但之れは往々或傾向として經驗されたもので常に左様になると云ふ譯ではない。然しそれにしても其様な現象が起るのは熔銑中の $[O]$ が高いためであるとの結論に誤りはなく従つて上述の説明と矛盾するかに見える。併し其様な一見した矛盾の原因は次の如くに諒解される。即ち第3節に於て既述せる如く熔銑中には未溶解の珪酸鹽微粒子が膠質狀に浮遊してゐる。そして熔銑の温度が高くなるとそれが熔銑中に再溶解する。従つて熔銑を高温度に過熱すれば $[O]$ が増加する筈である。そこで電氣爐に於ける如く熔銑が過熱され易い場合には上述の如くして外から新たに溶込まうとする O を防いで内部に於て再溶解する O が多いために結果として $[O]$ の減少がなく反對に $[O]$ が普通熔銑以上に高くなることもあるものと思はれる。然し乍らそれにしてもカーバイド熔滓の脱酸作用は行はれてゐるに違ひないのであるから若しも充分の時間を與へさへすれば $[O]$ を減少し得る。

畢竟電氣爐にてカーバイド熔滓を造り熔融するならば大概 $[O]$ 、 $[N]$ の少ない熔銑が出来る。事實電氣爐熔銑を取鍋に注ぐ際の状況を觀察するに沸騰を起すことは先づ無い。又火花も殆ど出ない。即ちキューボラに比較して電氣爐熔銑は溶解氣體の全蒸氣壓が低くその點では優れてゐる。然しこゝでもう一つ注意を要することがある。それは電氣爐熔銑に於ける H 増加の傾向である。之れに就いても一應の説明は既に與へて置いたのであるが先づ爐床のマグネシヤから蒸發せる水蒸氣の影響は觀過し得ない。特にその

やうな鹽基性の爐床中に含まれてゐる水分は長時間赤熱してもなほ完全には乾燥し切れない。即ち結晶水或ひは吸藏の如き化合力で結付いた H_2O は餘程強く加熱しても猶一部が残留する。又爐床の深部は必ず豫熱乾燥が不充分であり従つて熔融操業中に爐床から水蒸氣が発生し熔銑中に H を溶込ませる可能性が充分にある。次に熔滓の性質も亦 H の溶解を助ける。尤もこの場合熔滓が酸化性ならば H は溶込まない。と云ふのは H が熔銑中へ溶込む反應は還元反應であるから熔滓が酸化性で湯面に於て Si の酸化が行はれつゝある如き狀況にては H の溶解が行はれないのである。従つて假りに熔滓中に水分が含まれてゐても酸化性なれば H は溶込んで行かない。之れに對しカーバイド熔滓の如き還元性のものにては熔滓又は爐氣中に水分があればそれが直ちに熔銑中の $[H]$ を増加せしめる。何となれば爐氣中の水蒸氣は熔滓の表面に觸れると直ちに $CaC_2 + H_2O \rightleftharpoons CaO + C + H_2$ なる如き反應により還元されて H_2 に變化する。即ち熔銑湯面に爐氣が觸れた場合と同様にカーバイド熔滓の表面に還元氣層が出来る。その場合還元氣層に於ける P_{H_2} は爐氣中の P_{H_2O} に等しく依つて熔滓は H を吸収して飽和状態になりその H が更に熔銑中へ溶込む。而して還元氣層、熔滓及び熔銑の3相間に平衡が成立つたとし各相に於ける H の蒸氣壓を夫々 P_{H_2} , P'_{H_2} , P'_{H_2} とすればその場合の平衡條件は

$$P_{H_2} = P'_{H_2} = P'_{H_2}, \quad P_{H_2} = P_{H_2O}$$

即ち熔銑の水素蒸氣壓 P'_{H_2} は爐氣中に於ける水蒸氣壓 P_{H_2O} に等しくなるまで高まる。斯様な平衡關係は熔銑の湯面が直接に爐氣に觸れてゐる場合と同様でありカーバイド熔滓は唯その中繼ぎにしか過ぎない。



第 13 圖

酸化性熔滓の下に於ける酸素の溶解

還元性熔滓の下に於ける水素の溶解

畢竟熔銑の表面をカーバイド熔滓で覆ふことはそれを P'_O の溶解反應のみに就いて考へる場合裸の湯面を爐氣に曝したのと全く同じになる。言換へると左様な溶滓なれば H の侵入を防ぐ酸化皮膜の生成がなく爐氣に對し湯面を常に裸に保つると同様なことになる。従つて爐氣中の P_{H_2O}

は熔滓表面に同壓の P_{H_2} として作用し更に H は熔滓を通して熔銑中へ溶込む。而して熔融時間が相當長ければ爐氣、熔滓及び熔銑の3相間に定常的平衡が成立ち熔銑中の P'_{H_2} は

$$P'_{H_2} = P_{H_2} = P_{H_2O} \dots \dots \dots (24)$$

となり得る。處で前述の如く大氣中には $0.005 \sim 0.035 \text{ atm}$ 位の P_{H_2O} が存在する。よつて夏季の湿度高き時期などには電氣爐熔銑の P'_{H_2} が 0.035 atm なる高壓になる事は寧ろ普通と云へる。一方キユボラならば爐氣中の P_{H_2O} が高くてもそれが其儘熔銑に影響することはなく一般に

$$P'_{H_2} < P_{H_2O} \dots \dots \dots (25)$$

である。即ち大氣中の水蒸氣壓が同壓なる條件の下で比較する場合ならば電氣爐にてカーバイド熔滓を造り熔融せるものの方がキユボラによるものよりもずつと多くの H を溶かし込む譯である。而して斯様な事實は電氣爐熔銑が屢々引け巢、ピンホールを發生し易いと云ふ現場での經驗によつて立派に裏書されるのである。

最後に結論を述べると電氣爐によるカーバイド造滓が熔銑中の P'_{CO} を減らすことは大概言へる。 P'_{N_2} は大して低くならないが亦高くもならない。故に出湯の際沸騰を起すやうなことは先づない。然しその代りに P'_{H_2} はキユボラよりもずつと高くなり易い。従つて電氣爐操業にては爐内の水蒸氣壓を出来るだけ少くするやう充分注意せねばならないのである。特に銹即ち水酸化鐵の多く附いた材料、乾燥不十分な石灰石、螢石、ヨークス等の装入は電氣爐に於て更に一層注意して避けなければならない。又カーバイド熔滓のもつ斯様な短所が知られる以上は熔滓を特に強いカーバイド性にする事は考へものになる。つまり熔滓は寧ろ中性乃至酸化性の弱いものの方が安全であらう。とも角カーバイド熔滓の下で長時間熔融状態に保つことは禁物である。

10. 取鍋中の水分、熔融温度其他

最後に其他若干の注意事項を述べる。先づ取鍋の乾燥不十分による H の溶解は折角の良い湯をも臺なしにするから用心が肝要である。

熔融温度の上昇は熔銑中の $[O]$, $[N]$, $[H]$ の何れをも増加する。之も亦好しくない事柄である。

又熔融時間も長過ぎる事は故障の原因となり易い。

(未完)