

が少ないものは硫黄の含有量及び Mn の損失共に多くその性質が劣つて居る、従つて此熔解に於ては石灰石を 3~5% 使用するのが最適である。

總 括

熔銑爐熔解に於て熔劑として添加する石灰石の量により如何なる性質の熔滓を造るか、又それが鑄鐵に如何なる影響を與ふるかを見る爲に實驗用小熔銑爐及び1 吨熔銑爐を使用して實驗を行つた。

實驗用小熔銑爐では石灰石量が銑鐵の 1%, 1 吨熔銑爐では 4% 添加の場合に出來た熔滓が最小の粘性と最低の熔融温度を示し、且その時に得られた鑄鐵が最良の化學成分を有し機械的性質も亦良好であつた。これは造る熔滓がそ

の粘性小さく熔融温度が低い爲に白熱した骸炭の上部表面をよく被覆し、熔鐵が骸炭から受ける悪影響を減じ、且熔鐵と化學反應を行ふのに好都合であつた爲と考へられる。

換言すれば熔銑爐熔解に於て熔劑として使用する石灰石の量は各爐及び使用材料によつて適當な一定量があつてそれより多くても少くても共に熔滓の粘性と熔融温度を増加し、その効果は減ぜられる。

終りに臨み御懇篤な御指導を賜つた齋藤博士に御禮を申上げ、又實驗の便宜を與へられた栗本鐵工所及び實驗分析の手傳ひをせられた赤田三郎、戸田佐太郎兩君に感謝する次第である。

本研究費の一部は日本學術振興會の御援助によるもので此處に記して感謝の意を表す。

熔鋼に於ける炭素と酸素との平衡
並に水素還元依る鋼中の酸素定量法

的 場 幸 雄*

EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN IRON.

S. Matoba.

SYNOPSIS:—In the main part, author treats the equilibrium of Fe-C-O₂-system at steel making temperatures by melting carbon and oxygen bearing iron in the gas stream of carbon mono-oxide and dioxide mixture. As the results of his experiment, it was proved that the oxygen content of the molten steel in equilibrium with the gas phase, is proportional to the ratio p_{CO_2}/p_{CO} , and carbon content to p^2_{CO}/p_{CO_2} . On these accounts, he proposed that the two equilibriums, $FeO_{(Fe)} + CO = Fe + CO_2$ and $C_{(Fe)} + CO_2 = 2CO$, should be considered simultaneously as the carbon-oxygen equilibrium in steel making process instead of $FeO_{(Fe)} + C_{(Fe)} = Fe + CO$ as was usually accepted. Further he constructed also the equilibrium diagram of Fe-C-O₂-system qualitatively in the region of molten steel.

As an appendix of his main paper, he described the hydrogen reduction method of oxygen determination in iron and steel. Some remarkable points of his method of determination are in the treatment of reduction products, H₂O, CO₂ and CO. Here H₂O was absorbed by P₂O₅ and CO₂ by soda lime as usually, CO is oxidized by I₂O₅ to CO₂ selectively and after retaining free iodine with metallic copper chips, secondary formed CO₂ absorbed by soda lime and weighed. (Sept., 1934.)

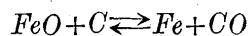
熔鋼に於ける炭素と酸素との平衡

I. 緒 説

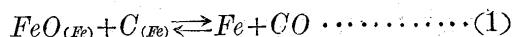
製鋼爐内での化學變化は高温度であり且つ複雑なる爲め真相の捕捉が容易でないが近年其の中の特殊な反應を取り擧げ物理化學的解説を試みる事が盛んに行はれ既に見るべき業績の發表も少くない¹⁾。就中熔融せる鋼中の炭素と酸

素との關係は製鋼理論の基礎の一つで甚だ重要である。

従來製鋼中に於ての炭素と酸素との反應として廣く普通に考へられて居るものは



である。此處に注意すべきは式中の FeO と C とは各々別相をなして存在するものとは限らず夫々熔鐵中に溶解して居るものをも指して居るのであるから寧ろ



* 東北帝國大學工學部金屬工學科
1) F. Sauerwald u. W. Hummitzsh, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Bd. V, 1931/32 S. 355.
R. Durrer, "Metallurgie des Eisens", Verlag Chemie, Berlin, 1934.

と書いて $FeO_{(Fe)}$, $C_{(Fe)}$ は夫々熔鐵中に溶解して居るもの
を示すとした方が妥當であらう。そして今此處で質量作用
の定律が成立するものと假定すれば平衡恒数は

$$K_1 = p_{CO} \cdot [Fe] / [C] \cdot [FeO]$$

であり、式中 Fe の濃度を他に比べて莫大とし 1 と見れば

$$K_1' = p_{CO} / [C] \cdot [FeO]$$

となり、更に又普通の平爐内で想像される様に CO の分
壓を 1 とすれば

$$K_1'' = [C] \cdot [FeO]$$

と記す事も出来る。即ち CO 1 氣壓下に熔融且つ平衡に達
して居る鋼中の炭素と酸素との積は一定と云ふ譯である。

この関係を研究したものに實際の平爐操業に依つたもの
2) 實驗室で試みたもの³⁾ 又理論的計算に依つたもの⁴⁾ 等種
々あるがその結果を一つの表に纏めて見ると第 1 表の如く
である。この中特に Kinzel and Egan の値と Vacher
and Hamilton の値が略々相似た實驗の結果であるに
も拘らず可なりな相異を示して居る事が目に付くのであ
る。

第 1 表

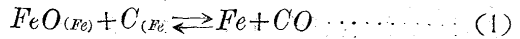
著 者	方法	[C] × [FeO]	温 度 °C
Le Chatelier	計算	0.0092	
Styri	計算	0.00049	
Kinzel, Egan	實驗	0.0005	1,550
Herty	平爐	0.02~0.04	1,524~1,660
Feild	計算	0.0087	
Larsen	計算	0.0016	
Vacher, Hamilton	實驗	0.011	1620
Chipman	計算	0.005	

著者は年來この分野を實驗室に於て觀察して來たので其
一部を此處に掲げやう。

II. 著者の實驗

製鋼に際しての脱炭平衡を従來考へられて居る様に

- 2) C. H. Herty, Jr. and his Co-workers, Mining and Metallurgical Investigations, Bulletin No. 34, 1927.
- 3) A. B. Kinzel and J. J. Egan, Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication No. 230, 1929.
H. C. Vacher and E. H. Hamilton, Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication, No. 409, 1931.
- 4) Le Chatelier, Revue de Métallurgie, Vol. 9, 1912, p. 513.
H. Styri, Journal of Iron and Steel Institute, Vol. 108 No. 2, 1923, p. 189.
A. L. Feild, Transactions of Faraday Society, Vol. 21, 1925, p. 255.
B. M. Larsen, Metals and Alloys, Vol. 1. 1930, p. 763
H. Schenck, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Bd. III. 1929/30. S. 572.
J. Chipman, Transactions of the American Society for Metals, Vol. XXII, No. 5. 1934. p. 385.



$$K_1'' = [C] \cdot [FeO]$$

と考へるならば實驗室的には CO 1 氣壓の氣流中で鋼を
熔融し充分に平衡を得る迄保持すればその炭素量と酸素量
の積は常に一定となる筈である。著者は最初此の考に従つ
て實驗を試みた。處がこうして得た鋼塊を分析して見ると
装入鋼中の酸素の多少には拘らず常に酸素量は甚だ少くな
つて居り、且つ實驗の初期に於て可なりな量の CO_2 が流
通瓦斯に混つて出て來る事を知つたのである。此の事實は
鋼中に酸素が多い間は平衡に與る瓦斯は CO のみでなく
 CO_2 も加つて居ると云ふ事と CO のみの氣流中で熔融平
衡して居る鋼中の酸素は極めて僅かであると云ふ事とを示
すと見るべきである。其處で第二段の實驗として CO 及
び CO_2 混合瓦斯中に鋼を熔融保持し其の成分と周圍の瓦
斯との間の関係を求めたのである。以下その結果を掲げる
のであるが先づ實驗の状況や設備から述べやう。

(a) 試料と流通瓦斯 試料としては電解鐵を主用し之に
炭素を與へる爲めに白銑を用ひたのであるが、何れも其の
始原状態を規定する目的で次の方法を探つた。

電解鐵は之を細片として表面に附著して居る酸化物を稀
酸で溶解し續いて充分に水洗して手早く乾燥する。猶表面
に残る酸化物を還元する爲めに $900^\circ C$ の水素氣流中に暫
く保持し、然るのち之を高周波電氣爐の減壓下で熔解して
含有水素を去つた。之を一定の直徑に鍛延し一塊約 70~
50 gr の鋼塊とし、鍛延中生じた表面の酸化鐵は勿論削り去
つて實驗に供するのである。又白銑は過量の炭素と共に電
解鐵を熔融し金型に鑄造して作つたが、是を粒狀に碎き
 $1,000^\circ C$ の水素氣流中に 90 分間置いて含有酸素を除いて
用ひる。

是等の試料の分析は第 2 表の如くである。

第 2 表

種 類	化學組成%					
	O_2	C	Mn	Si	P	S
電解鐵(減壓熔解)	0.043	0.00	0.01	0.01	—	—
白銑(水素還元)	0.00	3.72	0.01	0.02		

又熔解雰圍氣として使用した瓦斯の中 CO は蟻酸を濃
硫酸に滴加して發生させ CO_2 は Kipp の装置を用ひて
大理石に鹽酸を作用させて得、夫々適當な清淨系列を経て
流動パラフィンで水面を覆つた瓦斯溜めに混合貯藏し、使
用直前に分析を試みてその組成を確認した。

(b) 熔解爐と温度の測定 熔解に使用した爐は内徑約
38 mm の炭素管を抵抗體とした整型の所謂 Tamman 爐

で、之に外径約 36mm の底付 Alumina 製外管を挿入し、その中に Alumina 若しくは Magnesia 製の内径約 20mm の小坩堝を置いて試料を熔融した。Alumina 製外管の上部には金属製水冷筒を取付け、夫れに枝管付硝子管を摺り合せてその上端は板硝子を嵌めて覗ける様にしてある。硝子管の一つの枝管は、管壁を貫いて下に向ひ途中磁製管に繼がれて試料の上面に近く開口して居る。瓦斯はこの枝管を通じて毎分 100cc の割合で試料に近く導かれ他の枝管から熔解室を去り、熔融室内を常に一定雰囲気維持する事が出来る様になつて居り、壓力は外界より 5cm (Hg) 高くしてある。

温度の測定には光度高温計と熱電高温計を併用し大體土 10°C の範囲内で信頼する事が出来るが常に繰返へして電解 Nickel 及び電解鐵の熔融點で補正する必要があつた。

(c) 實驗操作 試料には豫め適當な炭素量と酸素量を與へて置く。平衡状態を求める上からは、平衡組成の上下兩側から出發して常に同一の値に歸結するのを示す必要があるが、著者の場合炭素に就いてのみ平衡値の上下より出發して常に略々同一値に到達する事を確めたので此の試料は酸素に付いても矢張平衡値が得られて居ると見て差支へない。

次の問題は試料が平衡に達する迄の時間である。之は同一試料に就いての同一實驗を平衡温度に保持する時間丈けを變へて推察する事が出来る。其の結果は第3表の如くで、大體 30 分で略平衡値に達して居るらしく Vacher

第 3 表

装入成分(%)	保持時間(分)					
	10	20	30	40	60	80
C=0.040	0.045	0.050	0.065	0.053	0.060	0.065
O ₂ =0.0425	0.041	0.040	0.038	0.035	0.036	0.032

and Hamilton⁵⁾ の更に短時間で平衡を得たと云ふ報告に見ても確實である。本實驗では平衡を確保する爲め標準の保持時間を 60 分と定めたが、爐の温度の状況或ひは坩堝の關係から短時間で實驗を打ち切らなければならなかつたものもある。併し最短 30 分は保持し得たから平衡に達して居るものと見てよい。

次は此の平衡状態を如何にして其のまま凝固させるかと云ふ問題である。C. H. Herty は其の平爐での實驗に當

つて Al 置換法⁶⁾ を發案し H. Schenck⁷⁾ も又之を推奨し稱用して居るが、著者の場合の様な鋼塊重量 50gr 内外の如き小規模な實驗では操作上却つて誤差が大きいと認めたので最も簡単な急冷法を採用した。即ち、一定時間平衡温度に保持したものは Alumina 外管のまま爐外に取り出すのである。その冷却速度は正確には測り得ないが凝固は直ちに起り、爐より取り出して 20 秒を経れば 1,200°C 以下に降り、約 2 分の後には 800°C に至るので急冷の効果は充分と認めてよい。

(d) 分析法。炭素の分析は大體日本標準規格に依る乾式燃焼法を採用し、酸素の分析には水素還元法を用いた。水素還元法に依る酸素定量法の詳細は本篇の附録に就いて参照されたい。此處には唯今の場合、定量すべき鋼中の酸素の型がすべて單純な酸化鐵であるから水素還元法の適用範囲内である事を指摘するに止める。

III. 實驗の結果

實驗の結果の主要なものを一括したものが第4表である。其處には平衡温度とその温度への保持時間、装入物の組成と周圍の瓦斯の組成得た鋼塊の分析と二三の平衡關係等が示してある。之に依れば平衡状態に於ての鋼が含むて居る炭素量が多いと酸素量は減り、瓦斯相中の CO 分壓が高いと鋼中の炭素量が上つて來て居る事が知られる。假りに先人に倣つて [C]・[FeO] の積を計算して見ると Vacher and Hamilton の値に極めて近いものが得られるのである。

IV. 實驗結果の考察

固體の鐵と酸化鐵と CO 及び CO₂ の混合瓦斯との平衡の問題は 1,100°C 以下に就いては既に早くから多くの研究がある。⁸⁾ 最近 D. W. Murphy, W. P. Wood &

⁵⁾ C. H. Herty, Jr. and his Co-workers, Transactions American Institute of Mining Metallurgical Engineers, Technical Publication, No. 311, 1930.

⁷⁾ H. Schenck, W. Riess und E. O. Brüggemann, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 38, 1932, S. 562.

⁸⁾ A. Matsubara, Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 67, 1922, p. 3. E. D. Eastman, Journals American Chemical Society, Vol. 44, 1922, p. 975.

R. Schenck ü. seine Mitarbeiter, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie Bd. 166, 1927, S. 113; Bd. 167, 1927, S. 315; Bd. 183, 1929, S. 97.

R. R. Garran, Transaction Faraday Society, Vol. 24, 1928, p. 201.

⁶⁾ H. C. Vacher and E. H. Hamilton, Transactions American Institute of Mining Metallurgical Engineers, Technical Publication, No. 409, 1931.

第 4 表

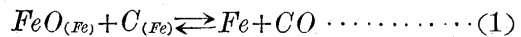
實 驗 號	平 溫 ²⁾ °C	保 持 時 間 (分)	裝入組成 ³⁾		瓦斯組成 ⁴⁾			鋼塊成分			平衡關係 ⁵⁾					
			C%	O ₂ %	CO%	CO ₂ %	P _{CO₂}/ P_{CO}}	C%	O ₂ %	FeO%	K ₁ ' = [C]· [FeO]	K ₁ ' = K ₂ = P _{CO₂}/ P_{CO}· [FeO]}	P ² _{CO₂}/ P_{CO₂}}	K ₃ = P ² _{CO₂}/ P_{CO₂}·[C]}	P ² _{CO₂}/ P_{CO₂}}	
1)	1509	55~70	55	0.20	0.0407	98.2	1.8	0.0183	0.172	0.011	0.0494	0.0085	115.5	0.370	53.57	311.5
A	1506	50~70	40	0.20	0.0407	98.0	2.0	0.0204	0.130	0.017	0.0763	0.0099	99.0	0.267	48.02	370.8
B	1004	55~75	60	0.10	0.0418	98.2	1.8	0.0183	0.160	0.013	0.0584	0.0093	105.6	0.313	53.57	337.8
	1002	50~65	50	0.10	0.0418	97.8	2.2	0.0225	0.122	0.018	0.0808	0.0099	98.8	0.278	43.48	356.4
A	808	55~70	60	0.08	0.0421	96.2	3.8	0.0395	0.065	0.032	0.1437	0.0093	103.4	0.275	24.35	374.6
	805	50~70	45	0.08	0.0421	96.0	4.0	0.0417	0.058	0.038	0.1706	0.0096	100.0	0.244	23.04	397.2
B	402	60~80	60	0.04	0.0425	95.8	4.2	0.0438	0.060	0.036	0.1616	0.0097	98.8	0.271	21.85	364.2
	406	55~65	45	0.04	0.0425	95.8	4.2	0.0438	0.053	0.035	0.1572	0.0083	115.4	0.279	21.85	412.3
A	504	50~70	60	0.05	0.0424	94.0	6.0	0.0638	0.038	0.052	0.2335	0.0089	105.6	0.273	14.73	387.6
	505	50~65	60	0.05	0.0424	93.8	6.2	0.0661	0.032	0.063	0.2829	0.0091	103.1	0.234	14.19	443.4
B	308	55~70	60	0.03	0.0427	94.2	5.8	0.0616	0.045	0.051	0.2290	0.0103	91.5	0.269	15.30	340.0
	302	50~70	55	0.03	0.0427	94.0	6.0	0.0638	0.033	0.059	0.2649	0.0087	108.0	0.241	14.73	446.4
A	403	50~70	40	0.04	0.0425	92.0	8.0	0.0870	0.032	0.075	0.3364	0.0108	85.2	0.258	10.58	330.6
	401	55~70	55	0.04	0.0425	91.8	8.2	0.0893	0.022	0.080	0.3592	0.0079	116.2	0.249	10.28	467.3
B	205	55~70	40	0.02	0.0428	92.0	8.0	0.0870	0.028	0.075	0.3368	0.0094	97.9	0.258	10.58	377.9
A	302	50~75	50	0.03	0.0427	89.8	10.2	0.1136	0.015	0.106	0.4759	0.0071	126.5	0.239	7.91	527.3
B	107	50~70	40	0.01	0.0429	89.8	10.2	0.1136	0.014	0.110	0.4939	0.0069	130.1	0.230	7.91	565.0
A	207	65~80	45	0.02	0.0428	88.2	11.8	0.1338	0.012	0.135	0.6062	0.0073	120.8	0.221	6.59	549.2
	201	50~70	40	0.02	0.0428	88.0	12.0	0.1364	0.010	0.145	0.6511	0.0065	135.4	0.210	6.45	645.0
B	014	50~70	45	0.00	0.0430	88.2	11.8	0.1338	0.014	0.127	0.5702	0.0080	110.3	0.235	6.59	470.7

註 1) A は平衡點より炭素量多き裝入、B は少き裝入を以て出發す。2) 平衡溫度は 1,600°C 臺を示す、即ち "50~70" とあるは 1,650~1,670°C である。3) 裝入組成は計算上の組成 4) 瓦斯中には約 5% の N₂ を主とする他の瓦斯を含み反應室内の壓力を 5cm(Hg) として CO+CO₂ の分壓は約 1 氣壓となり、表には CO+CO₂=100% としての組成を示した。5) 平衡關係は瓦斯組成を除きすべて重量百分率を使用す。

W. E. Jominy⁹⁾ 等は 1,093~1,427°C の間に亘つて FeO+CO ⇌ Fe+CO₂ の平衡を決定し、酸化鐵が既に熔融狀態に在る領域に及んだ。其の後 H. Schenck¹⁰⁾ は之を更に高溫度側に推算して器底物が全部液體の區域に迄も擴張した。是等の研究並びに推算に依つて CO と CO₂ の混合氣體中で FeO が別相として存在し得る CO₂ の最大限は 1,550°C 附近にて 10~15% の様に思はれる。之より CO₂ 少き混合瓦斯相の下では酸素は最早分離相としては存在しなくなる。併し、別相として FeO が在つた時之と共存して居た熔鋼相の中には、無論 FeO が溶解して居た管で、今 FeO 相が無くなつたと云つても熔鐵相の中には尙 FeO は相當溶解して居なければならぬ。従つて FeO が別相として在つた時周囲の瓦斯との間に成立して居た平衡 FeO+CO ⇌ Fe+CO₂ は、今 FeO 相が消失しても尙熔鐵の中に溶解して居る FeO がある爲めに FeO_(Fe)+CO ⇌ Fe+CO₂ と云ふ形で續いて成立して居ると考へて宜しい。一方此の際の熔鋼の中には常に何程かの炭素が含まれて居る事は本實驗の結果の示す通りである。即ち熔鐵中の炭素酸素夫れと混合瓦斯の組成との間には一定の量的

關係が在るべきである。

従來、熔鋼中の炭素と酸素の關係を語るものとして撰ばれて居た平衡式は前にも述べた通り



である。處がこの關係の中には瓦斯相中の CO₂ が全然加つて居らない。CO₂ の熔鋼に對する作用は無視されて居るか無視されて差問へはないとして省略されて居る。是は著者が此處に得た結果即ち瓦斯相中の p_{CO₂}/p_{CO} の増大と共に熔鋼中の酸素の明かなる増加と相容れない。換言すると(1) 式は未だ以つて熔鋼に於いての炭素と酸素の平衡を語るには不充分で此の間の消息をより適確に示すには CO₂ も參加した平衡式を考へなければならぬ事が判るのである。}

著者は此處に、先づ熔鋼中の酸素に就いて、次に炭素に就いて實驗の結果を根據として所見を述べる。

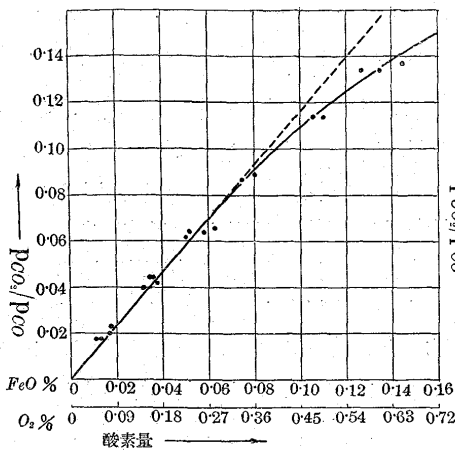
(a) 熔鋼中の酸素に就いて。熔鋼中に在る酸素が果して瓦斯體として溶解して居るか、又は FeO としてか、はた又 Fe₂O, Fe₃O₂ .. かに就いては今は Chipman¹¹⁾ に従つて FeO として溶解して居るものと考へる事とする。そして此の熔鋼に溶けて居る FeO と CO 及び CO₂ 混合瓦斯との間には既に

9) D. W. Murphy, W. P. Wood and W. E. Jominy, Transaction of American Society for Steel Treating, Vol. 19. 1932 p. 193.

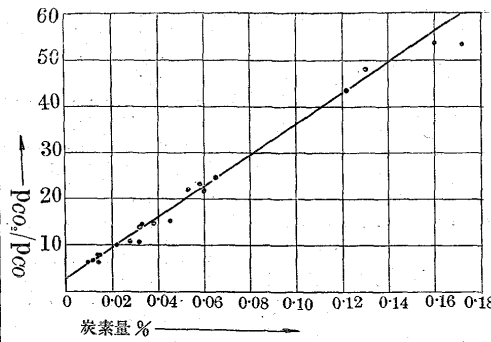
10) H. Schenck, "Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse" Bd.I.Nachtrag, Julius Springer, Berlin.1932.

11) J. Chipman, Transaction of American Society for Metals, Vol. XXII, 1934, p. 385.

第 1 圖

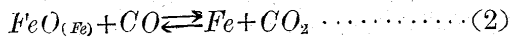
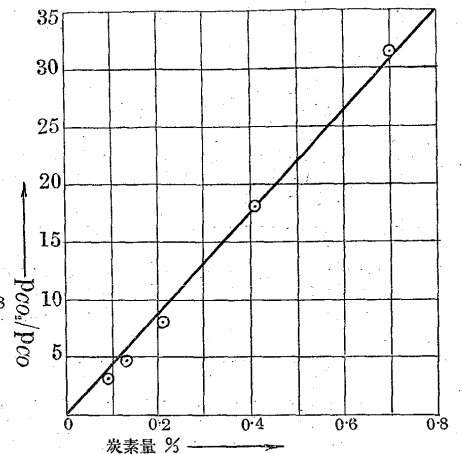


第 2 圖



第 2~3 圖の
p_{CO_2}/p_{CO} は p^2_{CO}/p_{CO_2} の誤り

第 3 圖



の成立し得る機會ある事を述べた。

此處で質量作用の定律が適用し得られるならばこの平衡恒數 K_2 は

$$K_2 = p_{CO_2} / [FeO] \cdot p_{CO}$$

である。因に Fe の濃度は他に比べて大で假りに 1 と見て省略してある。之を書き更へると

$$[FeO] = K'_2 \cdot p_{CO_2} / p_{CO}$$

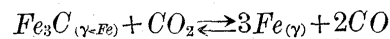
となり、熔鋼中の酸素は夫れと平衡にある瓦斯相中の p_{CO_2}/p_{CO} に比例すべき事を教へて居る。今實驗の結果に就いて之を調べて見ると、第 1 圖の様で $[FeO]$ 對 p_{CO_2}/p_{CO} の關係は略直線的になる。即ち、熔鋼中の $[FeO]$ を規定するものは瓦斯相中の p_{CO_2}/p_{CO} なる事、換言すれば (2) 式が妥當なる事を示して居る。唯 FeO の濃度高き側では求めた點が稍直線の走行を外れて FeO の濃度の一層高き側に傾いて居る事が認められる。是は Lewis¹²⁾ に依つて唱出され Chipman¹¹⁾ に依つて鐵冶金學研究方面にも紹介された活動度 (Activity) の觀念により容易に説明される。即ち、或溶質の濃度低き場合は其の溶質は全部平衡に参加して居るが、濃度が高くなるに従つて溶質の一部は不活性となり實際平衡に参加するものはその溶質の或部分丈けになると云ふ考へ方である。今の場合 FeO の濃度が高くなるに従つて $[\Sigma FeO]$ 對 p_{CO_2}/p_{CO} の關係が直線から次第に彎曲して ΣFeO の濃度高き側に傾くのは、全くこの事實に依ると云へる。我々が定量し得る鋼中の酸素は、その全酸素であつて不活性の部分も又活動性の部分も併せてである。従つて FeO の濃度高き側では實際定量に現れた

よりも活動性 FeO は少くないのである。活動性 FeO と p_{CO_2}/p_{CO} の關係を探れば全く直線的である筈であるが、圖に示したものは $[\Sigma FeO]$ で、活動性 FeO に加へて不活性の FeO も含まれて居るから $[\Sigma FeO]$ 對 p_{CO_2}/p_{CO} の關係は直線を離れて濃度の向上と共に FeO の濃度の高き側へ傾くべき譯である。此の考へ方に従つて $[\Sigma FeO]$ の活動度係数を求めて見ると第 5 表の様になる。この値は嘗て Chipman が得て居る値と稍相異がある。

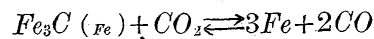
第 5 表

ΣFeO	0.07	0.16	0.25	0.34	0.45	0.61
活動性の FeO	0.07	0.16	0.245	0.330	0.423	0.525
活動度係數	—	—	0.98	0.97	0.94	0.86

(b) 熔鋼中の炭素に就いて、 CO 及び CO_2 混合瓦斯と平衡する熔鋼は、必ず酸素を含むと同時に炭素を含むものなる事は再三述べて來たが、その量的な關係に就いては説かなかつた。即ち周圍の混合瓦斯と熔鋼中の炭素の間には何かの關係はないか。著者はこの關係を γ 鐵と CO 及び CO_2 混合瓦斯との間の平衡と同様に考へるのである。 γ 鐵と此の混合瓦斯との平衡式は、高橋氏其他¹³⁾によりて



表はされて居る。同様に熔鋼と混合瓦斯の間には



が成立するであらう。若し熔鋼に溶解して居る炭素は其の元素の形態に於てであるとすれば簡單になつて

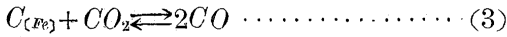
12) G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics" McGraw-Hill, New York, 1923.

13) G. Takahashi, Science Reports, Tohoku Imperial University, Vol. 15, 1926. p. 157.

A. Johanson and R. von Seth, Journals of Iron and Steel Institute, Vol. 114, No. 2. 1926, p. 295.

H. Dünwald ü. C. Wagner, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Bd. 199. 1931, S. 321.

M. L. Becker, Journal of Iron and Steel Institute, Vol. 121. 1930, p. 337.



となる。此の式に就いて質量作用の定律が成立し得るものとして

$$K_3 = p^2_{CO} / [C] \cdot p_{CO_2}$$

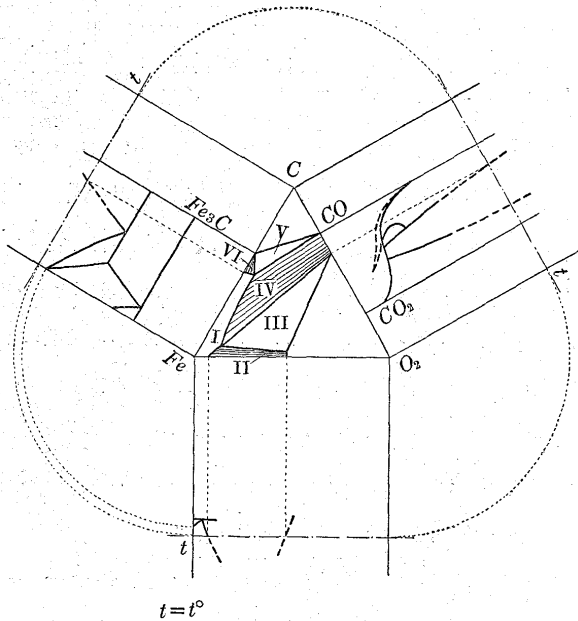
である。従つて之を書き更へると

$$[C] = K'_3 \cdot p^2_{CO} / p_{CO_2}$$

となり、之は熔鋼中の C はそれと平衡する混合瓦斯中の CO 分壓の自乗に比例し CO₂ の分壓に逆比例する関係に在る事を示して居る。著者の實驗に就いて此の関係を求めて見ると第2圖の如く [C] 對 p²_{CO}/p_{CO₂} の關係は正に直線的に表れて来る。之と同じ事實は γ 鐵の場合にもあるべきで實際高橋氏の報告に就きこの事實の有無を調べて見ると第3圖の如く、矢張 γ 鐵中の炭素量と瓦斯相との間にもこの直線的な關係が成立して居る。〔H. Dünwald ü. C. Wagner の報告にも同じ記載がある。〕

第2圖に於て [C] 對 p²_{CO}/p_{CO₂} の關係直線が縦軸を切る點の位置に依つて熔鋼中の炭素が零となる場合の瓦斯組成を想像する事が出来る。併し今直ちに圖の直線を左方に延長して縦軸を切る點を求めて瓦斯組成を逆算する事は稍不

第 4 圖

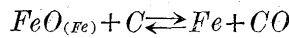


區域	安 定 相
I	炭素及び酸素を溶解せる熔鐵 Fe _(C,O₂)
II	Fe _(C,O₂) 及び FeO を主成分とする融體
III	Fe _(C,O₂) , FeO 及び CO+CO ₂
IV	Fe _(C,O₂) 及び CO+CO ₂
V	Fe _(C,O₂) CO 及び固體 Fe ₃ C
VI	Fe _(C,O₂) 及び固體 Fe ₃ C

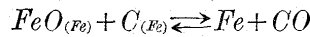
精確であるが他の事情をも参照して大體に於て CO₂ = 10 ~ 15% と想像する。

(c) 熔鋼に於ての炭素と酸素との平衡。以上を綜合すれば熔鋼中の炭素と酸素との平衡では周圍の瓦斯相を閉却す

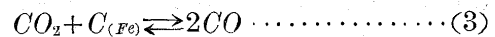
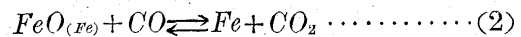
る事が出来ない。寧ろ熔鋼中の炭素と酸素とは瓦斯相を通じ或る平衡を保つて居ると云はなければならぬ。依つてこの區域に於ての Fe-C-O₂ 系平衡状態圖は、岩瀬氏¹⁴⁾の γ-Fe の場合に倣つて、定性的に第4圖の様に考へる事が出来る。是に依ると熔鋼中の酸素量は p_{CO₂}/p_{CO} に比例して増大し、大體 CO₂ 15% に至ると FeO が分離相として現れて來て其の際の熔鋼中の炭素量は殆んど痕跡になる。又熔鋼中の炭素量は p²_{CO}/p_{CO₂} に比例して分離相としての Fe₃C 又は C が現はれる迄増加し、その時の熔鋼の含む酸素量は殆んど痕跡となるのである。従つて状態圖の上で FeO, C, Fe, CO の間に CO₂ の加はらない平衡が成立し得るのは C 又は Fe₃C が分離相として現れるに至つてからで、その平衡式は



と書かなければならない。従來製鋼中の脱炭反應として記載されて居る



は單に左より右への不可逆な反應と考へるか又は瓦斯相中の CO₂ の分壓が小で無視し得る場合



の兩式を便宜加へ合せたものと考へる他はない。従つて、一般には熔鋼に於ての炭素と酸素との平衡としては、常に上記の (2), (3) 兩式を併せて考へる必要がある。

V. 總 括

1,560° ± 10°C の熔鋼に於ての炭素と酸素との平衡を研究して次の結論を得た。

- 1) 熔鋼に含まれる酸素は夫れと平衡に在る瓦斯相の CO₂ の分壓に比例し CO の分壓に逆比例する。
- 2) 熔鋼に含まれる炭素は夫れと平衡に在る瓦斯相の CO の分壓の自乗に比例し CO₂ の分壓に逆比例する。
- 3) 熔鋼に於ての炭素と平衡を論ずるには必ず瓦斯相を考慮し FeO_{(Fe)} + CO ⇌ Fe + CO₂ 及び CO₂ + C_{(Fe)} ⇌ 2CO の二つの平衡式を同時に考へる必要がある。}}
- 4) 實驗の結果 1,560° ± 10°C に於て上記二式の平衡恒數として夫々 K₂ = p_{CO₂}/p_{CO} · [FeO] = 0.23 ~ 0.28 及び K₃ = p²_{CO}/p_{CO₂} · [C] = 340 ~ 390 を得た。
- 5) 製鋼中の脱炭平衡として従來一般に考へられて居た平衡式 FeO_{(Fe)} + C_{(Fe)} ⇌ Fe + CO は單に左から右への變化を示すに止まると考へるならば差問へはないが、平衡を示すものとしては遺憾な點が多い。}}

¹⁴⁾ 岩瀬慶三 金屬の研究 第2卷 1925年 257頁

附 水素還元による鋼中の酸素定量法

(日本鐵鋼協會第 9 回講演大會講演)

I. 緒 説

鐵鋼に含まれて居る酸素は決して FeO ばかりではなく珪酸鹽もあれば他の酸化物もあり種々雑多である。形態が違へば其の物理性も化學性も違ふから、是等のものを單一な方法で完全に定量する事が困難なのは寧ろ當然と云はなければならぬ。

従來知られて居る鋼に含まれた酸素の定量法は大別すると三つの系統になる。第一類は酸素を含む部分を鋼の他の部分から分離して之を蒐集し夫れに就いて化學分析を行ふもので、残渣定量法と呼ばれて居る。酸素を含む部分と分離するには、古くは機械的な方法も行はれたが Halogen 系元素や稀酸類或は中性鹽を使つて金屬部分を揮散又は溶解し去るとか、又電解に依り非金屬性介在物を陽極残渣として蒐集するとか云ふ方法が行はれて居る。第二類に屬する方法は還元法とも稱すべきもので、水素若くは炭素を還元劑として還元生成物たる水 CO 及び CO_2 を重量法又は容量法で決定するのである。此の他廣くは行はれないが第三類として物理的な方法、却ち顯微鏡的方法、電氣抵抗測定法乃至は熱電力測定法もあり、又分光分析も考へられて居る。

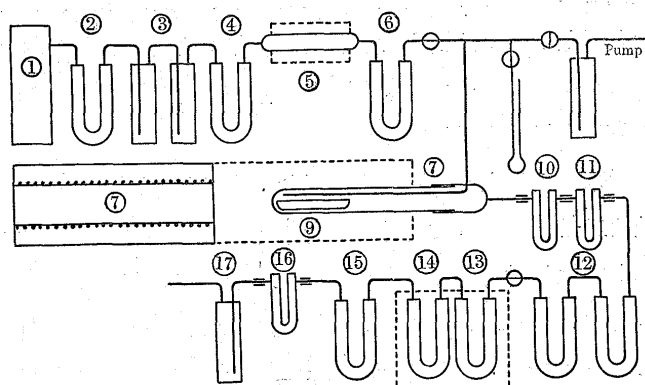
第一類の方法は酸素が鋼の中に存在して居た形式に就いて或程度の知識を與へる點で重要視されるが、果して總ての非金屬性介在物が試藥に對して不變であるかどうかには疑が多く SiO_2 , Al_2O_3 等の定量にのみ信頼すべき結果が得られて居る。第二類に屬するものうち、高溫度抽出法と稱せられるものは鋼に含まれて居る全酸素の定量法として傑出して居るが、鋼中の酸素の結合状態を知るには困難があり、又他の點でも完全であるとは云へない。此等の多くの方法に就いてその得失を論ずる餘白を持たないが、併し何れの方法も完全ではない反面に、夫々特定の目的には夫れで充分な効果を擧げる事も出来るのである。例へば著者の場合である。著者は熔鋼に於ての炭素と酸素との平衡を決定しやうとしたのであるが、試料としては出来るだけ純粹なものを使つて居るので Si , Mn 等は一切試料の中にはない。在ても無視し得る程度である従つて酸

素の鐵中に在る状態は、全部 FeO の形か若くは固溶體であるから、此等の酸素は水素還元で完全に還元する事が出来る。唯試料の中に C がある爲めに尠なからぬ部分の酸素が C と結合して CO 又は CO_2 として出て來るので、還元生成物として H_2O の他に CO , CO_2 をも捕集定量する手数を要したのである。

II. 定 量 装 置

第 1 圖は著者が使用した定量装置の概要である。其の前半は還元用水素瓦斯の清淨系列で、中央に還元室があり、

第 1 圖



後半は還元生成物の吸収系列である。電解槽(1)で発生された水素瓦斯は棒状 KOH を詰めた管(2)を通つて電解液の飛沫を去り、硫酸瓶(3)と五酸化磷管(4)に依つて乾燥され、次に加熱された白金石綿又はパラヂウム石綿管(5)を通つてその觸媒作用に依つて含むて居る痕跡の酸素を水とする。その水は次の五酸化磷管(6)に吸収され、此處に全く純粹な乾燥した水素が得られて還元室に導かれる還元室(7)は内徑 22mm 長さ 400mm の熔融石英硝子製で水平に位置し、一端は閉ち他端には摺合せ硝子蓋が嵌めてある。瓦斯はその硝子蓋を貫通して居る導管で一旦還元室の最奥に導かれ、還元を終つた瓦斯は硝子蓋へ熔接した他の硝子管に依つて還元室を去る。還元室の加熱には水平に動き得る電氣抵抗爐(8)が備へられ、爐の中央約 100mm の間は $1,000^{\circ}C$ 附近で $\pm 5^{\circ}C$ 程度の均一加熱が出来る。試料は石英硝子又は Magnesia 製の Boat(9)に乗せて還元室の最奥に置かれ此處で一定の還元を受ける

還元室を去る瓦斯は還元生成物として H_2O , CO 及び CO_2 を含むで居る。其の内 H_2O と CO_2 は還元室に直結して居る五酸化磷管 (10) 及び曹達石灰管 (11) に吸収させて之を秤量して定める。 CO は之を二次的に CO_2 に酸化した後曹達石灰に吸収させる方法を探つたのであるがその順序は次の通りである。曹達石灰管 (11) を通過した瓦斯の中の CO は之を一度五酸化磷管 (12) を通して後約 $120^\circ C$ に加熱した五酸化沃度管 (13) に導くと、瓦斯中の CO は此處で撰擇的に CO_2 に燃焼され同時に等量の沃度が遊離される。瓦斯は斯くして生じた CO_2 や沃度も含んで次に進むが其のうち沃度は同く $120^\circ C$ 位に保持された金屬銅屑管 (14) 中で沃化銅として止められ、瓦斯は更に進んで五酸化磷管 (15) を通過して曹達石灰管 (16) に入り、二次的に生成された CO_2 は此處で吸収されて秤量され他方殘餘の瓦斯は苛性曹達の溶液管 (17) を經て空中に放出される。各管の接続は可及的に硝子熔接を採用し、止むを得ない部分は摺合せ継ぎとし継ぎ目は De Kotinsky Cement で密著し、秤量用 U 字管の前後丈は良質のゴム管を継目に使用した。

従來我國で水素還元による鋼中の酸素定量を報告した文獻は二三¹⁾ あるが、試料の炭素含有に基く H_2O 以外の還元生成物を顧慮したものはない。又外國の文獻に就いて見ると P. Oberhoffer, B. Kjerrman and L. Jordan, H. Petersen 及び E. Czermak ü. O. v. Keil 等のものが代表的である。

P. Oberhoffer²⁾ は還元生成物の中 H_2O と CO_2 の取扱方は著者と同一で CO の處理に多少の相異がある。即ち五酸化沃度を以つて CO を CO_2 に燃焼し、同時に生じた遊離沃度を沃度加里溶液に吸収させて是を次亞硫酸曹達で滴定し、その滴定値から間接に CO を決定して居る。然るに著者の經驗に依ると五酸化沃度に依る CO の撰擇燃焼は、今の場合の様に水素の過大量があると一部水素も又燃焼に参加する傾向が認められ、此の際生じた遊離沃度は従つて CO に基くもののみとは考へ難いし、又遊離沃度を全部沃度加里溶液瓶に追込む事も難しい。B. Kjerr-

man and L. Jordan³⁾ は遊離沃度を沃度加里溶液に吸収させて除去した後 CO_2 を曹達石灰に吸収させて秤量したのであるが、是も著者の經驗に依ると二次的に生じた炭酸瓦斯が沃度加里液を通過する際幾分水分に吸収されるらしく往々不規則な値を與へる。其處で著者は遊離沃度を $120^\circ C$ に加熱した金屬銅に作用させて沃化銅として除去して置いて CO_2 を第二の曹達石灰吸収管に捉へて秤量したのである。此處に注意すべきは金屬銅管と曹達石灰管の間には水分を吸収する爲め必ず五酸化磷管が必要な事である。著者がこの定量法を完成し之を用ひて熔鋼に於ける炭素と酸素との平衡を研究中 E. Czermak, ü. O. v. Keil⁴⁾ の研究が發表された。彼等の方法は一般鋼に對するもので著者の場合不必要な硫黃等に對する吸収装置を備へて居るが、大體に於て相近きものである。彼等は金屬銀を以つて遊離沃度を吸収し Baryta water で CO_2 を吸収させて之を滴定して決定して居るが、著者も先にこの滴定を試みたけれど曹達石灰に吸収させる方が結果の異同が少なくなつたのである。H. Petersen⁵⁾ は還元生成物たる CO_2 及び CO を P. Sabatier and M. Senderen⁶⁾ に従つて CH_4 及び H_2O となし此の H_2O を第2の五酸化磷管に吸収させて秤量管を1個減じて2個として秤量管の多きに依る誤差を巧みに回避して居る。併し單位重量の酸素を H_2O として秤量する場合は $18/16=1.125$ 重量を秤量する事となり、同じく CO_2 として秤量する場合には $44/32=1.375$ 重量を秤量し、更に CO を二次的に CO_2 として秤量する場合は單位重量の酸素に對して實に $44/16=2.75$ 重量を秤量する譯であるから、試料中に在る酸素の可及的に多き部分を一旦 CO に化し、次に二次的に CO_2 として秤量し得る様に實驗狀況を持ち來すならば果して H. Petersen 法に依つて秤量管1個を減ずると利益が何れであらうか。

III. 定 量 法

(a) 試料 最も多數に取扱ふ試料の酸素量は $0.1\sim 0.01$ % のものである。例へば 0.01% 酸素のものは假りに試料

¹⁾ 吉澤英雄、鐵と鋼、大正 14 年、627 頁

K. Inouye, Memoirs of the College of Engineering, Kyūshū Imperial University, Vol. V, No. 1, 1928.

石垣豊造、水曜會誌第 7 卷(齋藤大吉博士還歴記念論文集) 昭和 7 年、228 頁

²⁾ P. Oberhoffer, Stahl ü Eisen, 1924, S. 113.

³⁾ B. Kjerrman and L. Jordan, Bureau of Standard, Journal of Research, Vol. 1, 1928, p. 701.

⁴⁾ E. Czermak ü. O. v. Keil, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Bd. 6 1932/1933, 8.

⁵⁾ H. Petersen, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Bd. 8, 1929/30, S. 459.

⁶⁾ P. Sabatier and M. Senderen, Industrial Engineering Chemistry, Vol. 18, 1926, p. 1005

を 30 gr 採るとしても酸素量は僅か 0.003 gr に過ぎない
 後述の標準定量を行ふ場合、假りに炭素量1%として H_2O
 となる酸素は 55%, CO_2 及び CO として得られる酸
 素は夫々 15 及び 30% である。故に全體の酸素 0.0030
 gr の中 0.00165 gr は H_2O に 0.00045 gr 及び 0.0009
 gr は夫々 CO_2 及び CO の中に含まれて來るので實際に
 天秤で秤量する目方は H_2O に對して $0.00165 \times (18/16)$
 $= 0.00186 gr$, CO_2 に對しては $0.00045 \times (44/32) = 0.00$
 $061 gr$ CO を二次的に CO_2 に化したとして $0.0009 \times$
 $(44/16) = 0.00248 gr$ に過ぎないから Blank Test. は充
 分に嚴重に行はれて居なければならない。常に同一手順
 に、同一操作を行ふ事はこの種の實驗には極めて重要で、
 斯くして練習を積めば、普通の化學用の天秤ならば Blank
 Test の値を零とする事は差程困難ではない。併し必要な
 場合には常に定量の前後に此の Blank Test を行つて若
 し誤差があればその平均を實驗値に増減する事としたが酸
 素量 0.005% 以下の試料となると秤量すべき重量が甚だ
 小となり、他方試料の採取量を多くすればその表面状況の
 影響が烈しく同一試料に對して可なり實驗値が異同する事
 は認めざるを得なかつた。

大體酸素量に應じて次の様に試料を採れば誤差を
 $\pm 0.0005\%$ の程度に止める事が出来る。

酸素量 %	0.01 以下	0.01 ~ 0.05	0.05 ~ 0.1	0.1 以上
試料採取量 gr	50 以上	30	20	10

試料の形状若くは表面状況が又往々實驗値を著しく左右
 する事は既に指摘されて居る。試料を細粉にすれば還元作
 用は早く試料の内部まで浸徹するが、表面積が大となるた
 め表面に吸著される水分或ひは空氣による誤差が増し又試
 料削り取りの際酸化を受けたり機械油を混じたりする機會
 も多い。削り取り中の酸化を避ける爲めに油中で削り Et
 her で洗ふ方法を探る者もあり、又大塊の試料に可熔合金
 を添加して熔融状態で還元せんとする試み等もあるが、油
 中で試料を削り取るは甚しく面倒であり、又可熔合金を添
 加して還元を行ふ事は一般に Blank Test の値を多くす
 るのみでなく、著者の場合の如き水素に依る還元困難な酸
 化物を有しない試料のみを取扱ふ時には却つて誤差の原因
 を與へるの觀があつた。著者は注意して試料を 0.5 mm 内
 外の厚さに削り、表面に附著して居る水分其他を去る爲め
 に定量前 300~400°C の乾燥水素氣流中で加熱し引き續
 いて含有酸素の定量を行ふ事とした。斯くして表面状態に
 基く誤差は殆ど消去する事が出来る。因に試料の形態に依

る同一試料の定量値の異同は第1表の如くである。

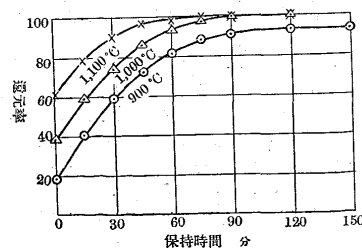
第 1 表

試料形状	表面状況	可熔合金 (Sn1:Sb1)	得たる酸素量%	
			試料採取 のまゝ直 ちに	300°C 水 素氣流中 にて乾燥 後
丸棒 (徑10mm長40mm)	00ペーパー仕上	添加す	0.044	0.042
同上	旋盤仕上	添加す	0.046	0.043
旋盤屑(厚さ約1mm)	—	添加せず	0.063	0.046
同(厚さ約5mm)	—	添加せず	0.070	0.043

(b) 還元條件 還元温度の撰定は試料中にある酸素の形
 態を基としなければならぬ。例へば、試料中の酸素が皆
 酸化鐵であるならば 900°C で充分であるかも知れないが
 或種の珪酸鹽若くは Al_2O_3 の如きになると 1,200°C と
 雖も不足である。Oberhoffer⁷⁾ は比較的還元困難な酸化
 物を比較的低温で還元する爲めに、可熔合金を添加して
 熔體で還元を試み相當な成功を収めて居る。併し著者の經
 験に依ると石英硝子製の還元室を用ひ水素で還元を行ふ場
 合 1,100°C が使用し得る最高温度で之以上の温度になる
 と還元室を形成する石英硝子が水素の還元を受け始め同時
 に實驗の Blank Test 値が甚しく悪化して來る。

故に 1,100°C 以下で完全に還元されてしまう性質の酸
 化物のみを含む場合ならば宜しいが 1,100°C 以下ではそ
 の還元が全く行はれないとか一部しか行はれないと云ふ様
 な酸化物を含む鋼には、水素還元法は適用し得ぬとしなけ
 ればならぬ。一般の鋼は可成り多量の SiO_2 , Al_2O_3 , MnO
 其他の脱酸生成物を含んで居る。そして是等の脱酸生成
 物は 1,100°C 以下では水素による還元は不完全である
 から、其の理由で一般鋼材の含酸量を水素還元法で定量
 する事は無理である。水素還元法が適用し得る試料は純
 $Fe-C-O_2$ 系合金であるとか云ふ様な、極く限られた言は
 ば實驗室的のものに止まるのである。従つて水素還元法に

第 2 圖



思ふ。

於て、或ひは合金を加
 へて還元し難き酸化物
 の還元を企て、或ひは
 1,200°C と云ふ様な
 高温度を用ひる事は實
 は無用の苦心であると

⁷⁾ P. Oberhoffer ü. O. v. Keil, Stahl und Eisen, 1921, S. 1449; J. Keutmann and P. Oberhoffer, Stahl und Eisen, 1925 S. 1557; P. Oberhoffer und J. Keutmann, Stahl und Eisen, 1926, S. 1045.

還元時間は 0.043% 酸素の殆んど炭素を含まない試料に就いて時間對生成水分或ひは抽出酸素量の曲線を求めたのに第 2 圖の如くで、概して還元温度 1,000°C 還元時間 90 分を以つて適當と認めた。

還元瓦斯の流通量は温度と共に各還元生成物の量の割合を左右するもので、同一温度では水素の流通量が多い程還元生成物としての H_2O 多きを知つた。其處で可及的に水素量を減じ出来るだけ多くの酸素を一旦 CO とし、之を更に第二次的に CO_2 として秤量する方針を採つたのであるが、水素流量過少なる場合は却つて Blank Test の値不同なる事多く定量に當つては毎分 30 cc を標準とした。

試料を載せる爲めの Boat 材料は Alumina 製 Magnesia 製或ひは石英硝子製等種々試みたが、市販のものは Alumina 製と云つても何等かの金屬酸化物を含むで居り使用中次第に黒灰色に變色し、従つて又 Blank Test の値も悪く、主として用ひたものは石英硝子製 Boat であつたが、試料を多量に用ひる場合には Boat を使用する事なく試料を直接還元室内の最奥所に装入した場合も多かつた。

結局標準の定量狀況としては 0.05 mm 程度の厚さに削つた試料を 30 分間 200°C の乾燥 H_2 氣流中に保つた後 1,000°C に 90 分間毎分 30 cc の水素を送りながら還元すると云ふ事になり、尙全装置内の壓力は外氣より常に稍高くして置いた。

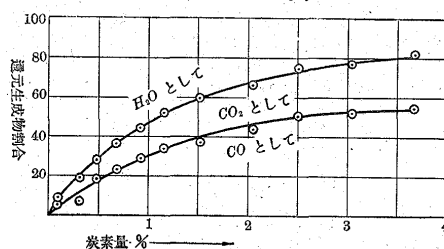
(c) 定量操作 定量を始めるに當つては常に Blank Test をする。それには先づ全装置が氣密に連結されて居る事を必ず確める。次に装置中に空氣が残留して居る恐れある部分は Pump を用ひて水素と數回置換し續いて水素瓦斯を通じて置く。他方加熱爐を 1,050°C に加熱して置いて之を徐々に水平に移動して還元室に冠せる。爐の温度は一時下るが間もなく 1,000°C に上つて來るから此處で電流を調節して 30 分間 1,000°C に保ち、然る後爐を後退させて還元室を空中に放冷する。約 15 分を経ると還元室は常溫になるから水素氣流を止め、3 ケの秤量管を取り外し布を以つて一様に拭つた上で天秤室に 30 分間放置してその重量を測る。次に是を再び装置に連結して前と同様に還元室を 90 分間 1,000°C に保ち、冷却後同様にして秤量管を秤量する。前回の重量と今回のとの差が Blank Test の値でその値が零に近きを確認して始めて定量に取りかかる。先づ試料を還元室に装入して全装置を連結し、必要ならば真空 Pump を用ひて還元室内の空氣を置換し、

續いて水素を通じながら還元室を 200°C に 30 分間保持して試料の乾燥を行ふ。此の間に試料表面の水分等は全く持ち去られ主として還元室に直接連結して居る五酸化磷秤量管の増量となる。此處で三度秤量管を秤量し置き次に始めて還元が行はれる。前と同様の手順で還元室は 90 分間 1,000°C に保持される。然るのち同一の手順で吸収管を秤量する。此際の増量は全く鋼に含まれる酸素に基くものである。引き續いて必要ならば第二の Blank Test を行ひ第一の値との平均を定量値に増減する。斯くして順調に全過程を終るには、一つの試料に對して約 10 時間を要するのであるが連続定量中には Blank Test を省略し得るとして約 5 時間を要して居る。

IV. 還元生成物の割合

實際の試料を定量する前に、種々なる炭素量の鋼に含まれて居る酸素が如何なる割合で H_2O , CO_2 及び CO とし

第 3 圖



て出て來るかを驗べて置く必要がある。處が之を比較するのに酸素量同一で炭素量丈けが違ふ

試料を以つてする事が望ましいのであるが斯くの如き試料は容易に得られないので炭素量も又酸素量も共に違ふ試料に就いて行つて見た。其の結果は第 3 圖の如くで標準定量狀況で試料の炭素量が増加すると CO_2 及び CO として定量される酸素の割合が増加して來て CO/CO_2 の割合は常に略々 4:0 に近い値を示して居た。此の結果に依ると鋼の炭素量が 1% になると還元生成物の中 H_2O として得られる酸素は全酸素の約半分となり 0.3% C 以上の炭素量を有する鋼の場合 CO , CO_2 となつて還元される酸素の部分は到底無視する事は出来ないが 0.15% C 以下の炭素鋼の場合にはその酸素の定量に當つて還元生成物の中 CO_2 及び CO を無視して差問へない程度になる。殊に還元に當つて水素の流量を増加すれば 0.15% C 以下の材料では酸素の大部分は H_2O として得られるから定量装置のうち (11) 以下 (16)迄を省略して (10) を直ちに (17) に連結して差問へない。

V. Al 置換法との比較

C. H. Herty Jr.⁸⁾ に依つて考案された Al 置換法は熔鋼に含まれる酸素の定量法としては異色あるものの一つである。この方法は熔鋼に過量の Al を加へてその含む酸素をすべて Al_2O_3 とし、之を金型に急冷して得た試料に就き稀鹽酸に依る残渣定量法を適用するものであつて、この方法は既に H. Schenck 其他に依つても採用されて居る事は前文にも述べた。

著者は水素還元法の精確さを試めす目的で同一試料に對して Al 置換法をも度々併用して見た。その結果 Al 置換法は平爐に就いての研究の如く稍々大規模な研究の場合は

第 2 表

凝結法定量法	水中急冷水素還元法	アルミニウム置換稀鹽酸残渣法	シリコン置換同左
酸素量%	0.052 0.054 0.059 0.064 0.069 0.075	0.053 0.059 0.063 0.066 0.072 0.078	0.049 0.056 0.059 0.068 0.070 0.072

或は適當するかも知れないが、著者の場合の如き熔鋼の重量僅々 100 gr に充たぬ場合には Al に依る鎮靜に可なり技術を要し、常に必ずしも便利有效な方法とは認め難かつたのである。又平爐の場合汲み取つた湯の中に懸濁して

⁸⁾ C. H. Herty, Jr. and his Co-workers, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication, No. 311, 1930.

居る FeO 等があつた時、夫等も當然 Al に作用して Al_2O_3 に化するから斯くして得た Al_2O_3 を定量するとしても夫れは眞に熔鋼中に溶解して居た FeO から來た酸素に基くもののみとは思はれない節もある。第 2 表は同一試料に對する Al 置換法と水素還元法との定量値の比較で、同時に Ferro-Si に依る置換法も行つたので其の結果も併記して見た。大體に於て水素還元法と Al 置換法とは近似した結果が得られ Ferro-Si 置換法は幾分低い値を示して居る。

VI. 總 括

熔鋼に於いての炭素と酸素との平衡を究める目的で水素還元法を採用し鋼中の酸素を定量した。そして此の際特に注意すべき事は還元生成物として H_2O の他に CO_2 及び CO をも考慮すべき事で、著者は是等の三種の還元生成物を各別に捕集定量して、純鐵炭素酸素系合金に關する限りその酸素の定量は水素還元法の適用範囲内である事を認めた。但し炭素量低く 0.15% 以下なる時は、還元生成物としての CO , CO_2 は全く顧慮する必要はない。

此の研究の大部分は故大石源治博士の御生前その懇篤な御指導に依つて遂行したものである。今稿を終るに當つて感慨誠に深く衷心からの感謝を先生の御英靈に捧げる。

(昭和九年九月 於仙臺)

電解製鐵に於て衝撃による振動陰極の効果に就て

(日本鐵鋼協會第 9 回講演大會講演)

花 岡 元 吉

THE EFFECT OF THE CATHODE OSCILLATED BY BLOWS.

By Motokichi Hanaoka.

SYNOPSIS:—In electrolysis of iron, the cathode suspended by springs, which have moderate elasticity and amplitude, is used. When electrolysis is carried on the cathode is blown periodically by a hammer and oscillated.

The mechanism of the system:—

- (a) Regulating the weight or the height of the hammer, the force of its blow on the cathode and consequent the maximum velocity of the oscillating cathode can be altered.
- (b) The amplitude of the oscillation can be altered by altering the spring elasticity.
- (c) The period of blows can be altered by altering the speed of revolution of the cam with which the hammer is handled.

The effects of oscillating cathode:—

- (1) The suspensions in the electrolyte are swept off from the cathode surface.
- (2) The diminution of Fe ions on the cathode layer is prevented.
- (3) The hydrogen babbles on the cathode surface are swept off.
- (4) The accumulation of Fe -salt on the anode layer is prevented.
- (5) The slime is swept off from the anode surface.
- (6) The temperature and the concentration of the electrolyte are equalized.