

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效果に就て

(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.

前言 茲に擧ぐる衝撃による振動陰極を用ゐる電解法は、陰極を適當の弾力及び振幅を有する撥條で支持し、衝擊槌を以て週期的に之に衝撃を與へて振動せしめながら電解を行ふもので、其の裝置に於ては次の様な機構を有する。

(a) 衝擊槌の荷重又は打ち下す高さを調整することによつて衝擊力を増減し、従つて陰極に與へる運動のエネルギーを増減して、陰極の達する最大速度を増減し得ること。

(b) 陰極支持撥條の延伸率を適當に選ぶことによつて、陰極の振幅を調節し得ること。

(c) 衝擊槌を押し上げる歪輪軸の廻轉數を變更することによつて衝撃の週期を變更し得ること。

斯くの如き裝置で電解を行ふ場合に衝撃による陰極の振動が、電解に及ぼす効果を列擧すると次の様である。

- (1) 陰極面に附着する電解液中の懸垂物を拂ひ落すこと
- (2) 陰極附近に鐵イオンの補足を行ふこと。
- (3) 水素氣泡を陰極面から拂ひ落すこと。
- (4) 陽極附近に鐵鹽の集積するを防ぐこと。
- (5) 陽極面から陽極滓を拂ひ落すこと。
- (6) 電解液の溫度及び濃度を各所平均せしめること。

而して上記の裝置は實際設備をなす場合に極めて簡易堅牢に出來て、取扱も至極容易であり、他に何等不便不都合な點はない。上掲(1)~(6)の效果に就いて次に述べる。

1. 陰極面に附着する電解液中の懸垂物を拂ひ落すこと

電解を中止して數時間放置した後再び電解を行ふと、中止前の沈澱と中止後の沈澱との間に明瞭な境界層を見、時としては其の層から容易に剝離することすらある。此の明瞭な境界は電解液中の懸垂物が陰極面に沈積したのに原因するもので、其の境界層の部分を分析すれば他の部分の分析と比較にならない程澤山の不純物を含んで居る。

中止後電解を行ふ前に陰極面を電解液中で急激に動かす程度に液で摩擦して、面から懸垂物を落すと上記の様な境界層は見られない。勿論電解によつて發達しつゝあつた結晶のつながりが一旦中斷されて、再び電解をはじめの場合に結晶の發達に幾分の變化の來るのは當然のことで此が爲めかすかな境界を見ることは屢あるが前の場合の境界層とは全くちがつたものである。

陰極と液との間に相當な關係的運動が行はれない限りは

電解液中の懸垂物は絶えず陰極面に沈積して、電解によつて鐵が陰極面に沈澱する間隙に封閉される。更に電解液中には膠狀物質其の他の正荷電を持つて居る懸垂物があつて此等は電解中に陰極に向つて進行し、其の進行は正荷電を持たない他の懸垂物の幾分をも隨伴して陰極に運び鐵の電解沈澱によつて其の結晶間に封閉され、何れも陰極沈澱の不純物となつて電解鐵の純度を低下せしめることになる。

電解液の懸垂物中には比較的電氣の良導性のものもあれば然らざるものもある。前者が陰極面に附着した場合には其所に凸出を生じて其の部分に盛んに電解沈澱が行はれて疣を作り、時には之が樹枝狀にまで發達することゝなる。

後者即ち比較的電氣の不導性のものが陰極面に附着した場合には其所に電解沈澱の殆ど起らない場所が出來て穴の原因をつくる。此の様に沈積物の附着は沈澱面の平滑を害する大なる原因となる。

然るに適當な振動を陰極に與へると此等の懸垂物は陰極面の一箇所に定着することなく、絶えず陰極面から拂ひ落され、*Fe* イオンは其の間を潜つて陰極面に向つて侵入して放電し、沈澱固着するから、陰極沈澱中にそれ等懸垂物を封入することなく、又沈澱面の平滑を害せられる恐れもない。振動の適當な程度は懸垂物の性質及び量並に陰極面の平滑如何の程度によるものである。

2. 陰極附近に鐵イオンの補足を行ふこと

電解の進行に隨つて陰極附近の *Fe* イオンは陰極に放電し *Fe* として沈澱す。良好な沈澱及び良好な電流效率を得ようとするならば、此の失はれた *Fe* イオンは速やかに補給せられなければならない。陰極附近の *Fe* イオンを補足するについて次の五つの事項が考へられる。

(a) 不解離鐵鹽の解離。 (b) 電壓差による *Fe* イオンの移動 (c) 液の濃度差による流及び擴散 (d) 溫度差による對流 (e) 機械的操作による陰極と電解液との關係運動。

陰極の電流密度が大となれば (a)~(d) の要素では最早補給不能となつて來る。其の限度は甚だ低く、例へば液の溫度 20°C 附近では約 $1 \text{ amp}/\text{dm}^2$ 60°C 附近では $2 \text{ amp}/\text{dm}^2$ 程度のもので、之れ以上の電流密度で尙ほ良好な電解沈澱及び良好な電流效率を得ようとするならば (e) の機械的操作を用ゐなければならない。

陰極と電解液との關係運動を與へる機械的操作としては次の様なものがある。

(I) 電解液を動かす場合。

(a) 液を攪拌すること。(b) 液を流動さすこと。

(II) 陰極を動かす場合。

(a) 陰極に廻轉運動を與へること。

(1) 圓壩狀陰極なるとき、(2) 圓盤狀陰極なるとき

(b) 陰極に往復運動を與へること。

(1) ピストン式往復運動なるとき、(2) 振動式往復運動なるとき、

以上の中鐵の電解に最も適するものは次の條件を具備するものでなければならない。

(1) 陰極面の各部に均一な關係運動を起し、従つて Fe イオン補足の不均一による流線模様を陰極沈澱面に表はさないこと。

(2) 陰極附近以外の液を不必要に激しく動揺させないこと。従つて陽極滓等を搔き立てないこと及び液をかき立て、酸化を多くせしめないこと。

(3) 液中の懸垂物及び水素氣泡が陰極に附着して居るのを比較的小なる力で確實に拂ひ落すこと。

(4) 陰極と電氣導線との電氣的連結を面倒少なく確實に行ひ得ること。

(5) 電解槽を能率よく用ゐ得ること。

而して此等の條件を最もよく満足するものは (II)(b)(2) だけである。銅、亞鉛等の電解では (I) (b) を用ゐて居るものが多い。電解液は一つの槽からそれよりも低い位置におかれた次の槽へシャワーにして流して居る。此の様に液は槽から槽へ、従つて各の槽内にも流れが起つて居る。しかし此の方法は鐵の場合には上記 (1) (2) (3) の條件を満足しないから不適當であつて採用出来ない。(II)(a)(1) は此迄屢々試みられ、動く陰極と云へば殆んど之れを指すことになつて居るやうであるが上記條件の (1)~(5) の何れをも満足しない。

著者は上記 (II)(b)(2) の機械的操作を用ゐて數年間に亘りて鐵の電解を工業的に實施して満足の結果を得て居る。斯くの如き方法で速かに陰極附近の Fe イオンの補給が行はれば良好な電解沈澱が得られるばかりでなく、電解液中の鐵鹽以外のものが、電解される機會を與へることが少なく、又水素が陰極に發生することも少なくなり、陰極沈澱は不純物の混入を免れ、水素による脆弱も比較的少なく且電流効率を害せらるゝこと甚だ小となる。而して此の機械操作を適當に行ふことによつて電流密度は液と陰極との

間に關係運動の殆んどない場合の數倍に高めて尙ほ良好な沈澱及び良好な電流効率を得ることが出来る。

3. 水素氣泡を陰極面から拂ひ落すこと

鐵の水素に對する電解電位差は $+0.34$ にして、その過剩電壓は 0.08 であるから、過剩電壓は電解電位差を打消すことが出来ない。これが爲鐵の電解に於ては電解液の酸性度を充分低くし、且陰極附近の鐵イオンの補充を出來得る限り速かにし、或は水素の析出を妨げる様な添加劑を電解液の中に加へる等凡ゆる方法を盡して出来るだけ陰極に水素の析出を防いでも、到底全然之を阻止することは出来ない。

而して其の析出された水素の一部は陰極沈澱中に吸収せられ、一部は瓦斯として發散する。その發散するに當つては先づ陰極面に集つて氣泡となり、氣泡は次第に發達して遂に其の浮力が陰極面との間の附着力に打ち克つ様になり始めて液中を上昇して空氣中に逃れる。此の間電解は引續いて行はれて居るにより、泡の逃れ去るまでには既に泡の附着した部分を残して其の周圍には盛んに鐵が析離沈澱して、泡の附着した部分は凹所となつて残る。一旦凹所を生ずると電解析離は他の部分に比して少なく、氣泡の附着力は他の平滑な部分に比して大となり、再び氣泡の附着箇所となり易い。斯くの如くして凹所は次第に深くなり遂にはピンホールを生ずることになる。而してピンホールは沈澱面の平滑を害するのみでなく其の中に不純物を包藏し易く電解鐵の品位を低下せしめることおびたゞしい。

ピンホールを生ぜしめない爲には適當な方法で水素氣泡を長く陰極面上に留めることなく速に取り去らなければならない。その方法としては

(1) 陰極と電解液との間に氣泡を拂ひ落すに足るだけの關係運動を與ること。

(2) 陰極を週期的に空氣中に露出すること。

(3) 陰極面を布片等にて掃き立てること。

陰極と電解液との間に關係運動を與へる機械的操作として前に掲げたものの中 (II)(b)(2) 以外の何れも此の目的には甚だ不適當にして、その目的を達する爲には可なり激しい操作を必要とし、従つて徒らに液の攪亂を起して電解上不結果を來たすのみでなく、操作上及び設備上にも種々の困難を伴ふものである。然るに (II) (b) (2) だけは最もよく此の目的を達し得るものであつて、最簡單に水素氣泡を

陰極面から拂ひ落すことが出来る。即ち週期的に陰極に衝撃を與へると、最小な仕事で最大の効果を擧げることが出来る。其の衝撃の強さ及び週期は水素發生量及び液の溫度等によつて適當に選んで其の目的に適合せしめればよい。

(2) の陰極を週期的に空氣中に露出することは陰極に廻轉運動を與へる場合に圓壙又は圓盤の一部を空氣中に露出さすればよい。此の方法は水素氣泡を除く上からだけ考へると適當な方法であつて、空氣中に露出された部分の水素氣泡は忽ち發散して完全にその目的を達せられ、廻轉によつて陰極面全部の氣泡は一廻轉を週期として除去される。

乍併此の方法の缺點とする所は電解液の一部を空氣中に搬出して之に接觸せしめて酸化を早めるから、電解液は激しく酸化されて劣下し、電解沈澱は酸化物介在の爲に甚だ脆弱となり、甚しきは裂罅を生ずる。従つて又封入酸化物の爲めに電解沈澱の品位は低下することにもなる。

(3) の陰極面を布片等で掃き立てることも水素氣泡を除く上からだけ考へると有効ではあるが、操作が面倒で不確實であること及び設備上わづらはしいので採用出来ない。

4. 陽極附近に鐵鹽の集積するを防ぐこと

溶解性陽極を使用して鐵の電解を行ふ場合に、陽極の溶解によつて出来る鐵鹽は、之が陽極附近から運び去られないならば、次第に陽極附近に集積して其の濃度を高め、此の部分は鐵鹽を以て飽和されるやうになり、遂には結晶として析出して陽極面を覆ひ、之が爲めに陽極の作用面の不足を來たし、従つて陽極面の電氣抵抗を増大し、陽極の電流効率を低下し、酸素の發生、酸の生成等を盛んならしめ殊に電解液中に鹽化鐵を含む時は鹽素の發生さへ見るに至ることがある。而して酸素の發生は附近の液を酸化し、又陽極面をも酸化し、陽極障礙を加速度的ならしめる。

陽極附近から鐵鹽を運び去つてその集積を防ぐ要素としては次の三つを擧げることが出来る。

(1) 電解液の濃度差による流れと擴散、(2) 溫度差による對流、(3) 機械的操作による電解液の運動

陽極の電流密度が大になると(1)及び(2)の要素だけでは最早完全に鐵鹽の集積を防ぐことが出来ない様になるから、(3)の機械的操作によつて電解液の運動を助けることが必要になつて來る。此の目的に對して最も簡單に其の効果を擧げ得るものは陰極の振動による液の波動である。此の波動によつて陽極附近の液を動揺せしめる程度で充分

此の目的を達することが出来る。

5. 陽極面から陽極滓を拂ひ落すこと

陽極滓は概ね次の様なものから成立つて居る。

(a) グラファイト、(b) Fe_3C , Mn_3C 等から遊離した炭素、(c) Fe_3P , $FeSi$, Cu 等不溶解のまま残つたもの(4) 酸化鐵

此等は電解の進むに従つて次第に落下し行くべきものであるけれども、或る期間陽極面に留つて陽極の作用面を減少して、時々陽極障礙の原因をなすことがある。であるから出来る限り此等の集積を防いで其の害を除去することが必要である。而して陰極振動の波動が陽極に及ぶ程度で多くの場合充分である。

6. 電解液の溫度及び濃度を各所平均せしめること

一つの槽内の場所によつて電解液の溫度及び濃度に差があつては、電解を行ふのに甚だ都合が悪いから、出来るだけ溫度及び濃度が各所均一である様にしなければならない。液が靜止して居る時には溫度は表面に近い方が高く、濃度は底に近い方が大きいのであるが、衝撃による陰極の振動は槽の深さの方向に沿ふて液を運動せしめて、溫度及び濃度を平均せしめる。

結言 以上 1~5 に於いて衝撃による振動陰極の効果を論じた

以上の中 1 及び 3 は衝撃の強さ及び其の週期に關係し懸垂物が多いか又は水素の發生が多量である時には衝撃を強くし、週期を短くするを要する。2.4.5 は振幅及び週期に關係する。電流密度が大である時或は陽極滓が多い時には振幅を大にし、週期を短かくして陰極と液との關係運動若くは陽極附近の液の動揺を大ならしめるを要する。

併しながら液の濃度と電流密度とに應じて陰極の振動速度に限度がある。此の限度を越えた激しい運動を陰極に與へると電解沈澱面に流線模様を生ずる様になる。之は定在波の液の流れが陰極面の場所によつて一様でなく、急速の流れの當る所に電流の通過多く、従つて其所に多くの電解沈澱が出来るからである。而して液の濃度若くは電流密度が小なれば小なる程、此の振動速度の限度は低く、液の濃度が高きか又は電流密度が大なる程その限度は高く、たとひ或る程度の定在波を生ずることがあつても此が爲に電

流の通過が陰極面に不平均となるやうなことがなく、比較的一様に分配せられる。

以上挙げた所から知られる様に、衝撃による振動陰極を用ふる電解法はその装置及び操作が極めて簡単であつて、

しかも平滑で純粋な製品が得られ、電流密度を甚だ大ならしめ得られるから仕事の能率が上り、電流効率もよく鐵の電解には極めて適当な方法と考へられる。(終)

壓延鋼材の機械的諸性質に及ぼす燐の影響

足 立 逸 次*

ON THE EFFECT OF PHOSPHORUS UPON THE MECHANICAL PROPERTIES OF STEEL.

By Itsuji Adachi.

SYNOPSIS:—Various observers does not agree exactly as to the effect of phosphorus on the physical properties of steel; owing to the fact that its effect changes by the amount of carbon, manganese and other impurities in steel. The present investigation was carried out for finding the effect of phosphorus upon the mechanical properties of our basic open-hearth steel as rolled by means of eliminating the effect of carbon and manganese on the physical properties of steel. The results of it may be summarized as follows.

- (1) On the plain carbon steel which contains carbon, manganese and phosphorus in simultaneously, the effect of phosphorus, under the same amount of carbon, was detected by means of eliminating the effect of manganese present.
- (2) The effect of phosphorus on the tensile strength, yielding point and elongation of steel increases with the increase of the carbon content and the impact resilience, under the same amount of carbon and of manganese, decreases with the increase of the phosphorus content.
- (3) So far as the relations between chemical compositions and physical properties of steel are concerned, the presence of about 0.08 phosphorus for plain carbon steel does not to be damaged in practice the mechanical properties of steel.
- (4) The relations between chemical compositions and mechanical properties of our basic open-hearth steel as rolled may be expressed by the following empirical formula

$$T = 0.33C + 0.008CP + 0.64P + 0.005CMn + 0.02Mn + 30.2$$

$$Y = 0.15C + 0.00087CP + 0.37P + 0.0009CMn + 0.11Mn + 18.0$$

$$E = 312/C - (0.0022CMn + 0.011CP + 0.127P) + 22.0$$

where; T=Tensile strength in kg/mm^2 Y=Yielding point in kg/mm^2 E=Elongation in %G. L. 50mm dia of specimen 14mm C=Carbon content in % $\times 100$ Mn=Manganese content in % $\times 100$ P=Phosphorus content in % $\times 100$

I. 緒 論

燐の含有量が鋼の機械的性質に及ぼす影響に就ては、既に諸實驗者¹⁾に依りて、研究せられて居るが、其の説く處區々にして實地作業上の参考となすに不便が尠くない。而して P 含有量の比較的少ない鹽基性平爐より製したる一般の壓延鋼材に在つては、同一 C 量のものでも、燐以外に、Mn, S, Si, Cu 等の如き不純物を同時に含有して居るが故に、此種鋼材中の燐が其の機械的性質に及ぼす變化を、小數なる實驗結果から數字的に正確に把握することは蓋し困難事と思はれる。幸ひ我が八幡製鐵所に於ては、製

品の種類又は鋼質が比較的廣範圍に亘り、而も日常試験する鋼材が多數に上る關係上、著者は此處に以下記する方法に依つて、鹽基性平爐鋼中に於ける燐が壓延後の鋼材の機械的性質の上に如何なる程度の影響を與へるものであるかを實際的立場から統計的に調査し更に壓延鋼材の化學成分と、物理的諸性質との諸關係を求め、猶、壓延鋼材の機械的諸性質の相互關係より見たる燐の効果にも言及し、以つて一般の参考に資せんとすると共に壓延鋼材に對する規格を吟味する上の一助たらしむることとした。

II. 調査研究方法

本研究は、最近數ヶ年間、八幡製鐵所、鹽基性平爐に於て製鋼し、壓延したる各種鋼材の中 11,046 charge に就き各 charge 毎に一々分析成分と機械試験成績とを調査し

* 日本製鐵株式會社八幡製鐵所

¹⁾ Campbell, Webster, Stead, Howe, Vosmaer, McIntosh, E. d. Amico, etc,