

昭和十年九月二十五日發行

論 說

弧光式電氣爐鋼中の窒素並にカーバイドスラッグの  
脱酸性に就て

(日本鐵鋼協會第 12 回講演大會講演)

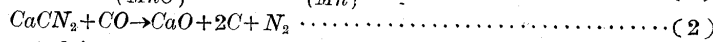
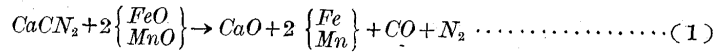
早 矢 仕 功\*

ON NITROGEN IN ARC FURNACE STEEL AND DEOXIDATION BY CARBIDE SLAG.

By Isao Hayashi

SYNOPSIS:—It has been generally appreciated that the high nitrogen in electric steel is due to the active nitrogen caused by electric arc. As a result of the author's investigation, however, it was defined that the high nitrogen in electric steel is due to  $CaCN_2$  produced in slag by the reaction between  $CaC_2$  and nitrogen in the furnace. In other words, it is necessary consequence of carbide slag method.

Judging from various properties of  $CaCN_2$ , the reaction between  $CaCN_2$  in slag and bath is assumed as follows,



Nitrogen liberated in this manner goes into bath.

And the result of further investigations on the relation between  $CaC_2$  and  $CaCN_2$  in slag is summarized as follows,

i) In the author's about 100 slag samples containing  $CaC_2$ , the least amount of ratio  $CaC_2/CaCN_2$  was 0.66. Therefore, the combined carbon in slag which has, hitherto been assumed to form  $CaC_2$  (Cf. Chemical Analysis of Iron and Steel by Lundell, Hoffman and Bright 1931 p. 601) should be divided into two parts, one into  $CaC_2$  and the other into  $CaCN_2$ .

ii) If the other conditions are equal, the more nitrogen in bath increases until tapping, the more deoxidation of bath by  $CaC_2$  is complete.

iii) If the other conditions are equal, the lower the temperature of bath becomes, the more  $CaCN_2$  is produced in slag. (END)

目 次

- I 緒論。 II 窒素分析方法。 III 鋼滓の炭素分析方法。
- IV 試料採取方法。 V 實驗 (第 1~第 5)。
- VI 第 1~第 5 實驗の考察。 VII 鋼滓中の  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  との量的關係に就て
- VIII 鋼滓中の  $CaCN_2$  の量と鋼浴の溫度との關係に就て。
- IX 總 括。

I. 緒 論

從來弧光式電氣爐鋼と平爐鋼との窒素含有量を比較せる研究論文は幾多あるも殆んど凡てが電氣爐鋼の窒素含有量

が平爐鋼に比して高きことを述べてゐる<sup>1)2)3)</sup>。たゞ昭和 3 年製鐵所の田澤技師が同所製の電氣爐鋼は平爐鋼に比して窒素含有量低きことを發表してゐる<sup>4)</sup>。(第 1 表 a, b, c) 尙著者が吳海軍工廠製鋼部製の平爐鋼と鹽基性弧光式電氣爐鋼に就き分析せし結果は第 1 表 d に掲ぐる如く凡て後者は前者より著しく高い。

- 1) F. Wüst u. J. Duhr: Mitteilungen a. d. Kaiser Wilhelm Inst. für Eisenforschung 1921 Bd. 2.
- 2) 大川二十二: 水曜會誌 第 4 卷 第 11 號
- 3) Hans. Diergarten: The Metal Progress, Aug. 1932 p. 49.
- 4) 田澤敏次郎: 製鐵所研究報告 Vol. VIII. No. 2.

\* 吳海軍工廠製鋼部

第 1 表 a

試料の種類	成分 (%)					N <sub>2</sub> 含有量 (%)	
	C	Si	Mn	P	S		
平爐鋼	酸性	0.20	0.21	0.46	0.045	0.033	0.0045
		0.34	0.21	0.54	0.040	0.036	0.0055
	鹽基性	0.21	0.21	0.57	0.038	0.044	0.0043
電氣爐鋼		0.37	0.38	0.68	0.026	0.032	0.0053
		0.08	0.002	0.28	0.041	0.033	0.0099
		0.15	0.05	0.41	0.057	0.024	0.0113
		0.18	0.13	0.62	0.049	0.015	0.0160
	0.22	0.11	0.53	0.048	0.014	0.0160	

Wüst 及 Duhr (1921)

第 1 表 b

試料の種類	平爐鋼(炭素鋼)	電氣爐鋼(炭素鋼)
N <sub>2</sub> 含有量%	0.0060	0.0112

大川 (大正 14 年)

第 1 表 c

試料の種類	試料の数	N <sub>2</sub> 含有量の範囲	平均 N <sub>2</sub> 含有量
鹽基性平爐鋼(炭素鋼)	10	0.0033~0.0056	0.0046
電氣爐鋼(炭素鋼)	7	0.0029~0.0045	0.0037

田澤 (昭和 3 年)

第 1 表 d

試料の種類	試料の数	N <sub>2</sub> 含有量の範囲	平均 N <sub>2</sub> 含有量
酸性爐鋼(炭素鋼及各種特殊鋼)	17	0.0028~0.0047	0.0035
鹽基性弧光爐(炭素鋼及各種特殊鋼)	12	0.0080~0.0136	0.0088

著者 (昭和 8 年)

著者は上記の疑問を解決せんが爲、電氣爐の滓中の窒素含有量と鋼浴中の窒素含有量との關係を求め、且つ滓に就きては其他の成分をも分析することに依り、滓中の窒化物は主として  $CaCN_2$  であると結論し、何故弧光式電氣爐鋼は平爐鋼に比して一般に窒素含有量高きか、と云ふ問題を解決し、又弧光式電氣爐に於ても欲するならば窒素含有量低き鋼を作り得るものなることを明かにした。尙進んで多數の滓に就き  $CaC_2$  量と  $CaCN_2$  量との比を求めたるにその比の小なるは 0.66 に及ぶものがあつた。此處に於て滓の分析上、從來  $CaC_2$  を形成するものとされてきた化合物炭素<sup>5)</sup>はこれを  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  の 2 つに分ける必要あることを著者は強調する。且つ滓及び鋼浴の  $N_2$  に主眼を置くことに依り所謂カーバイドスラッグの脱酸性及び鋼浴の溫度に關して特殊なる推理をなすことを得た。以下順次之等の事項に就き詳述する。

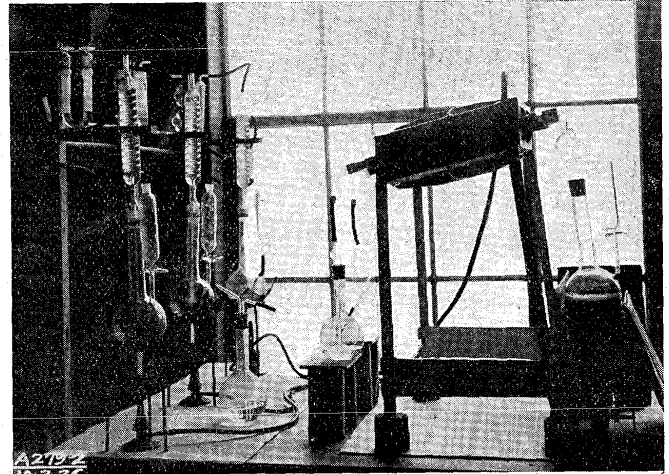
## II. 窒素分析方法

A) 地金の分析。F. Wüst 氏及び田澤氏に依つて推奨され、且つ著者が半歳以上に亘つて経験を重ね、最

<sup>5)</sup> Lundell, Hoffman and Bright: Chemical Analysis of Iron and Steel 1931 p. 601.

適と認めたる沃度法に依る蒸溜法を採用した。蒸溜管には Fusedsilica 試料溶解フラスコ及び分解フラスコ等にはテレックスガラスを用ひ、白試験結果は蒸溜時間 1~1.5 時間、蒸溜液量約 150cc にて  $N_2$  の重量に換算して 0.00025g の程度であつた。試料の重量は 10g、比重 1.12 の鹽酸 80cc に溶解し、分解フラスコ中に加へる苛性曹達は 30g である。尙溶解並に蒸溜の装置を寫眞 (1) に示す。

寫 眞 (1)



B) 滓の分析。地金の分析方法と同様なれども、試料の重量は滓出前の滓は 2g、滓出後の滓は 1g、比重 1.12 の鹽酸 40cc に溶解し、分解フラスコ中に加へる苛性曹達は矢張り 30g である。

## III. 鋼滓の炭素分析方法

窒素以外の滓の諸成分の分析は Chemical Analysis of Iron and Steel by Lundell, Hoffman and Bright 1931 の Chapter XLIX に詳述されてゐる方法に依つた。但し弗素の分析は餘り困難であつたので行はなかつた。

尙窒素と密接な關係を有することより、本論文に重要な役割をなす所の遊離炭素及び化合物炭素の分析は同書の p. 601 に記載せられた方法に依つた。

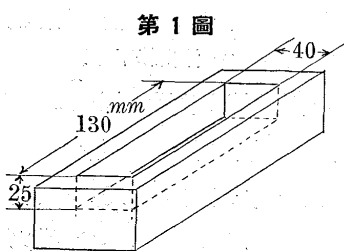
この書物に依ればこの方法にて定量せられた化合物炭素は凡て  $CaC_2$  を形成するものとしてある。然し精密に云へば滓中には微量の  $SiC$  及び  $Al_4C_3$  も亦存在すると云はれこの方法にては  $Al_4C_3$  は鹽酸に溶解さるべきも  $SiC$  は溶解せず、且つ  $SiC$  は高温の酸素氣中にて幾分分解されて  $CO_2$  を發生する故に遊離炭素は實驗よりも少しく高く出る筈である。然し  $Al_4C_3$  及び  $SiC$  は恐らく極めて微量なれば實驗の性質上是等に就ては問題にせず化合物炭素は凡て  $CaC_2$  を形成するものと見做して議論を進めること

にする。但し第 VII 章以下に於てはその一部分は  $CaCN_2$  を形成するものとした。

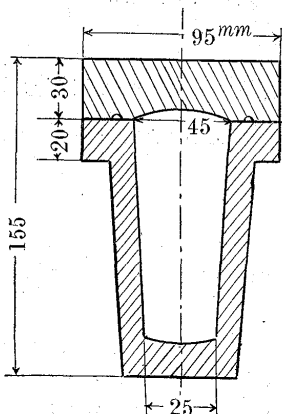
#### IV. 試料採取方法

A) 汲み採る場所。爐中より滓及び鋼湯を汲み出すに用ふるスプーンは径 100 mm, 深さ 70 mm, 柄の長さ 2,400 mm である。各回扉の中央の小窓より同一人をして汲み採らしめた。

こゝに注意すべきは汲み採る位置により滓の諸成分に著



第 1 圖



第 2 圖

しき相違があることである。これに就ては第 VII 章に論ずるが第 1~第 5 實驗では装入口の敷居の内側より大體 400~500 mm の場所より汲み採る様にした。この位置は 3 吨電氣爐では電極の殆んど直下、6 吨電氣爐では電極と装入口の敷居内側との中央より幾分電極の方に近寄つた場所である。

B) ケース及び Sampling ケースは鑄鐵製で滓及び鋼試料共に同一型のものを使用した。形状及び大きさは第 1 圖に示す。

斯の如くして汲み取りたる地金は Sampling 専用のドリルにて可成的徐々に削る。滓の塊状のものは鋼製の壺で粉碎し、始めより粉状のものと同様に瑪瑙の乳鉢にて更に細粉として分析試料に供した。

C) 滓のケースに就て。滓はケースに注入されてより、冷却する迄に空氣中の酸素、水分等に依りその  $CaC_2$  及び窒化物は多少分解されて減少する筈である。

この減少の程度を確むる目的を以て第 2 圖の如きケースを鋼にて作り爐中より汲み取りたる滓をこのケースと第 1 圖のケースとに分けて注入し、夫れ夫れに就て分析を行つたその結果は第 2 表に示す。

第 2 圖のケースの蓋は摺合せになつてゐる。尙蓋の溝はフエツトがケース内に入ることを妨げる爲である。

第 2 表

滓のケースの種類	成分 (%)									
	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	P	S	T.C.	C.C.	N <sub>2</sub>
(1) 普通	19.18	40.36	1.74	60.40	0.06	tr	264	2.51	2.15	0.124
(1) 新調	19.12	36.17	1.76	60.42	0.06	//	224	2.56	2.17	0.124
(2) 普通	21.00	18.22	2.22	58.75	0.06	//	231	2.93	2.01	0.138
(2) 新調	21.00	22.24	2.24	58.72	0.06	//	203	2.95	2.13	0.140

備考 C.C.: 化合炭素 T.C.: 全炭素

滓の種類: (1) は 6 吨電氣爐に於ける注出前 10 分の滓 (2) は其の後 10 分即ち注出直前の滓である。

第 2 表を見るに兩者共その諸成分に於て餘り著しい相違が認められない。化合炭素及び窒素に就てもこれ程の相違は實驗の性質上問題にならないので便宜上普通のケースを使用したのである。

化合炭素及び N<sub>2</sub> が兩者に於て差異の少い理由は次の如く考へられる。即ち滓はケースに注入されると直に表面が凝固して薄皮を生じ、其の薄皮が外氣との作用を妨げるのである。又凝固後多くの滓は自然的に粉末になるが、この際には既に O<sub>2</sub> 等の作用を受ける温度以下に下るものである (第 VI 章 C 参照) 尙化合炭素に比して N<sub>2</sub> の減少が小なるは後述する如く滓中に生成される窒化物が  $CaC_2$  に比し空氣中の O<sub>2</sub> に對して安定な爲である。

#### V. 實 驗 (第 1~第 5)

1) 第 1 實驗。使用爐は弧光式鹽基性電氣爐(容量 30 吨)にして製品は C 約 0.45% の炭素鋼である。

A) 装入物の N<sub>2</sub> 含有量 — 装入原料の屑鐵は罐板の屑、多種類の機械削屑等にして其の平均 N<sub>2</sub> 含有量を正確に知ることが到底不可能なるも其の所々より可及的異りたるものらしき鋼屑を 10 個拾ひ取りそれに就き分析せしに N<sub>2</sub> % 最高 0.0051、最低 0.0034 を得、その平均値は 0.0045 であつた。又フェロシリコン、フェロマンガ、銑鐵、等にも N<sub>2</sub> 含有量可成り多量にして屑鐵の N<sub>2</sub> 含有量より高きも使用量少き爲、是等に依る鋼浴の N<sub>2</sub> 含有量増加は問題にならぬことが以下記載する所の多くの實驗結果に依り明瞭である。

B) 滓と鋼浴との N<sub>2</sub> 含有量の關係 — 熔解完了即ち所謂熔落から取鍋に至る迄の滓と地金とを適宜の時に同時に汲み取り其の N<sub>2</sub> 含有量を決定し滓に就きては其の他の成分に就きては分析を行つた。其の結果は第 3 表及び第 4 表の如くにして第 3 表に明かな如く滓中の N<sub>2</sub> 量は滓出後石灰と炭粉を投入すれば急激に増加し以後次第に増加して注出直前に最高に達し取鍋にて著しく減少する。一方鋼浴に

あつては熔落の  $N_2$  量は殆んど鐵屑の平均  $N_2$  量に等しく  
 滓出後次第に少しく増加の傾向を有すれども注出直前に於  
 ても未だ電氣爐鋼たるの特徴を示さず取鍋にて急激に増加  
 することが認められる。

第 3 表

時刻	操業の説明	鋼浴中の $N_2$ %	滓中の $N_2$ %
2:30 a.m.	送電	—	—
6:25	熔落	0.0044	0.002
7:20	—	0.0042	0.002
7:50	滓出前	0.0045	0.003
8:50	滓出後	0.0040	0.001
10:50	—	0.0039	0.203
11:55	—	0.0052	0.242
12:45 p.m.	注出直前	0.0055	0.278
12:50	取鍋	0.0100	0.210

第 4 表

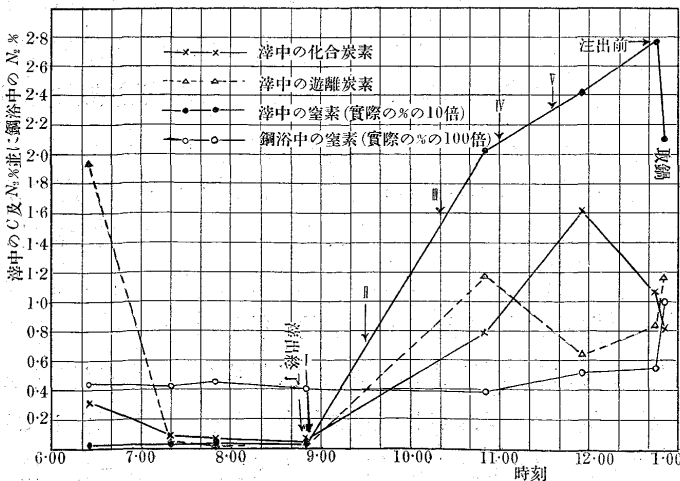
時刻	滓の成分 (%)											
	$SiO_2$	FeO	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	MnO	CaO	MgO	P	S	C.C.	F.C.	
a.m.												
6:25	11.00	12.02	5.39	82	3.42	56.10	8.37	4.39	2.45	31	1.94	
7:20	15.12	10.33	3.32	tr	1.82	54.00	11.75	5.61	3.47	09	0.04	
7:50	15.08	10.04	3.29	〃	1.99	54.68	11.95	5.26	3.63	07	0.03	
8:50	11.48	8.04	2.47	〃	2.15	59.00	13.11	3.81	2.48	06	0.04	
10:50	18.88	5.9	2.74	〃	tr	58.00	4.78	0.44	3.58	79	1.18	
11:55	19.76	4.4	3.17	〃	〃	67.60	3.47	0.42	4.68	1.61	0.64	
p.m.												
12:45	19.48	3.7	2.87	〃	〃	65.60	7.02	0.44	3.96	1.07	0.84	
12:50	19.32	5.9	3.54	〃	〃	63.92	9.05	0.46	3.63	0.81	1.16	

備考：—C.C. は化合炭素、F.C. は遊離炭素

C) 滓中の  $N_2$  と C との関係 — 第 3 表と第 4 表を對照すれば滓中の  $N_2$  と特に関係深きは C であることが知られる。依て其の関係を第 3 圖に曲線にて明示す。

尙この圖にカーバイド及び窒化物生成に特に関係深き造滓原料及び其の投入時刻を附記する (第 5 表)。第 3 圖に依れば滓中の  $N_2$  増減は大體 C.C. の増減に伴ふものゝ如くである 12 時 45 分採取の滓にカーバイドの著しく減少してゐるのは 11 時 35 分炭粉及び石灰を投入せる後カーバイド生成原料を投入せざる爲である。斯の如くカーバイド

第 3 圖 滓中の炭素と窒素との關係並鋼浴中に窒素の増加する狀況



ドの減少せる場合にすら窒化物の増加するは窒化物がカーバイドに比し  $O_2$  及び CO 瓦斯に對して安定なることを示し且つ 10 時 50 分より 11 時 55 分迄の窒化物とカーバイドの増加量を見ることに依りカーバイドの生成速度が窒化物のそれよりも大なることを知り得る。

第 5 表

造滓原料	投入時刻 (%)						
	滓出前	滓出後	I 8°52'	II 9°30'	III 10°20'	IV 11°00'	V 11°35'
炭粉 (kg)	100(炭塊)	—	200	50	—	50	40
石灰 (kg)	2,650	—	500	30	50	〃	30
螢石 (kg)	140	—	130	—	—	—	—

備考：1) 滓出前の炭塊 100kg は C 量増加の目的で鐵屑と共に装入したるものである。 2) 滓出終了時刻 8:50

2) 第 2 實驗 使用爐及製品は第 1 實驗と同一である。

A) 装入物の  $N_2$  含有量 — 装入原料の鐵屑は第 1 實驗の場合と同様な種々雑多な鋼屑である。又その分析試料採取方法も第 1 實驗の如くにして分析結果は  $N_2$  % 最高 0.0055, 最低 0.0040 にして其の平均値は 0.0051 であつた。

B) 滓と鋼浴との窒素含有量の關係 — これに就ては第 6 表に記載し、滓中  $N_2$  外の諸成分分析結果は第 7 表に掲げる。

第 6 表

時刻	操業の説明	鋼浴中の $N_2$ %	滓中の $N_2$ %
1:00 a.m.	送電	—	—
5:15	熔落	0.0049	0.006
5:40	—	0.0051	0.006
6:00	滓出直前	0.0052	0.006
6:45	—	0.0052	0.002
8:20	—	0.0055	0.125
9:05	—	0.0061	0.192
9:15	—	0.0062	0.205
9:35	—	0.0062	0.239
10:05	注出直前	0.0068	0.290
10:10	取鍋	0.0094	0.222

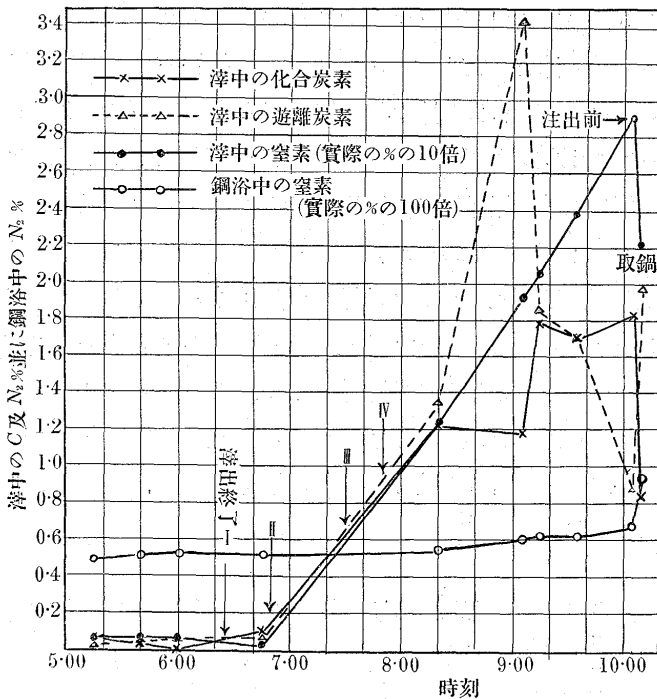
第 7 表

時刻	滓の成分 (%)											
	$SiO_2$	FeO	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	MnO	CaO	MgO	P	S	C.C.	F.C.	
a.m.												
5:15	15.24	13.90	4.86	3.53	5.40	47.62	5.51	2.57	2.69	07	0.02	
5:40	16.96	13.22	4.03	2.80	5.11	44.74	9.07	2.44	2.17	03	0.04	
6:00	16.80	11.23	5.63	0	4.25	49.40	10.01	1.66	2.09	0	0.06	
6:45	5.72	3.74	2.32	0	1.27	75.42	9.41	0.05	5.94	10	0.06	
8:20	14.28	4.3	2.12	89	11	68.56	5.01	0.05	5.01	1.22	1.35	
9:05	15.52	8.6	3.04	0	5.3	61.92	10.76	0.05	4.84	1.09	3.44	
9:15	15.64	4.3	2.20	0	11	67.16	7.46	0.05	5.06	1.79	1.87	
9:35	16.00	4.3	2.32	0	11	72.44	4.43	0.05	5.12	1.71	1.72	
10:05	16.72	4.3	2.64	0	21	70.84	5.53	0.05	6.39	1.83	0.89	
10:10	18.24	7.2	3.00	0	42	62.00	11.85	0.05	5.72	0.84	1.98	

C) 滓中の  $N_2$  と C との関係 — 第 4 圖と添附の第 8 表を對照することに依り次の事が明かである。即ち 7 時 30 分及び 7 時 50 分に炭粉及び石灰を多量に投入したる

に拘らず反つてカーバイドの減少し *FC* を多量に残留せるは主として電極下に生成さるゝカーバイドの移動並に滓全體の運動が甚だ緩漫なることを示すもので大型電氣爐に於ける攪拌及び温度上昇の必要を強唱する理由の一つである。尙9時05分より9時35分迄の *FC*, *CC*, *N<sub>2</sub>* の關係及び取鍋の滓に於ける *CC* と *N<sub>2</sub>* との關係は、カーバイドの生成速度が窒化物のそれよりも大にして且つ窒化物の *O<sub>2</sub>* 及び *CO* に対する安定度が爐中にあつても爐外にあつても高きことを示し第1實驗に述べた所を確むるものである。

第4圖 滓中の炭素と窒素との關係並に鋼浴中に窒素の増加する狀況



第8表

造滓原料	投入時刻					
	滓出前	滓出後	I 6 <sup>25</sup> '	II 6 <sup>50</sup> '	III 7 <sup>30</sup> '	IV 7 <sup>50</sup> '
炭粉(kg)	70	—	50	300	100	80
石灰(kg)	1,450	—	500	—	—	100
螢石(kg)	240	—	130	—	—	—

備考：滓出終了時刻 6<sup>25</sup>'

3) 第3實驗 使用爐及び製品は第1實驗と同一である。第3圖及び第4圖に明かな如く以上の實驗では滓中の *N<sub>2</sub>* は注出直前に至る迄時に *CC* の減少を見る場合にも尙増加を續けてゐるが此の事實に關して著者は次の如く考へた。即ち滓中の窒化物はカーバイドに比して高温に於て *O<sub>2</sub>*, *CO*, *CO<sub>2</sub>* 等に対して安定であることは前述せる所であるが注出後取鍋中に於ては窒化物の減少がカーバイドの急激な減少に伴ふ事より精鍊の途中に於てもカーバイドが以上

の實驗の場合よりも更に減少を續けるならば窒化物も亦減少すべき筈である。第3實驗はこの推測を偶々カーバイドが可成り生成された後鋼浴の *C* 量を増加する目的で銑鐵を殆んど2時間に亘つて多量に投入し、カーバイドの著しく破壊された場合を捕へ確めたものである。(第9表、第10表、第11表、第5圖)。

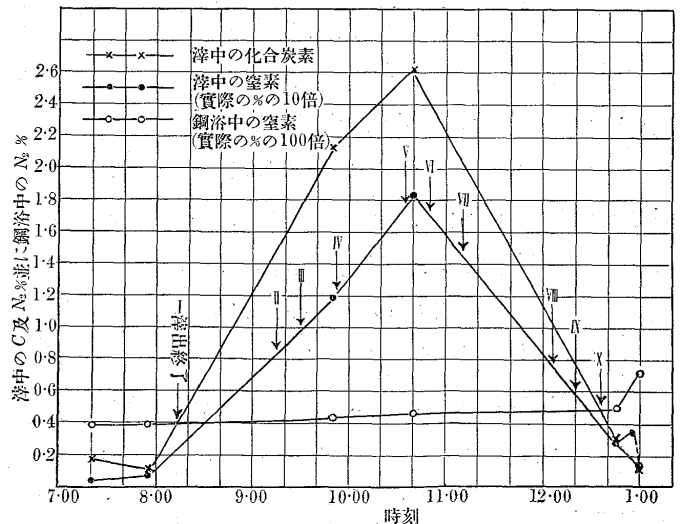
第9表

時刻	操業の説明	鋼浴中の <i>N<sub>2</sub></i> %	滓中の <i>N<sub>2</sub></i> %
7:20 a.m.	熔落	0.0039	0.004
7:55	滓出前	0.0039	0.007
9:50	—	0.0044	0.119
10:40	—	0.0046	0.183
12:45 p.m.	—	0.0050	0.029
1:00	取鍋	0.0072	0.015

第10表

時刻	滓の成分 (%)										
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>FeO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>MnO</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>C.C.</i>	<i>F.C.</i>
7:20 a.m.	14.40	16.02	4.73	5.15	6.64	46.26	4.57	1.85	2.36	17	06
7:55	13.70	18.76	4.41	4.42	6.30	43.14	5.78	2.47	2.23	10	06
9:50	15.68	57	2.63	0.6	30	65.60	8.27	0.11	3.54	2.13	77
10:40	19.72	20	3.80	0.6	21	59.38	11.52	0.05	4.97	2.62	60
12:45 p.m.	21.40	65	2.59	1.7	34	55.46	15.54	0.05	4.92	3.1	08
1:00	23.40	54	4.60	0	43	49.98	17.56	0.09	4.59	1.5	04

第5圖 滓中の炭素と窒素との關係並に鋼浴中に窒素の増加する狀況



第11表

造滓原料				造滓原料					
投入時刻	炭粉(kg)	石灰(kg)	螢石(kg)	銑鐵(kg)	投入時刻	炭粉(kg)	石灰(kg)	螢石(kg)	銑鐵(kg)
滓出前	—	2,550	240	—	V 10 <sup>35</sup> '	100	—	—	—
滓出後	—	—	—	—	VI 10 <sup>45</sup> '	—	—	—	923
I 8 <sup>14</sup> '	—	500	50	—	VII 11 <sup>10</sup> '	100	—	—	—
II 9 <sup>15</sup> '	300	—	50	—	VIII 12 <sup>05</sup> '	—	—	—	431
III 9 <sup>30</sup> '	—	—	80	—	IX 12 <sup>20</sup> '	100	—	—	—
IV 9 <sup>52</sup> '	200	—	20	—	X 12 <sup>35</sup> '	—	—	—	233

第9表にて12時45分と1時(取鍋)の滓及鋼に就き、取鍋に於ける熔鋼中の *N<sub>2</sub>* の増加が滓中の *N<sub>2</sub>* の減少に比して餘りに多い様に考へられるが、其後の多くの實驗に於て

確めた所であり(例へば第4實驗)、尙その理由に就ては後述する所あるも注出直前には滓中の  $N_2$  が更に増加してゐたと考へればよい。第5圖の點線は其れである。

4) 第4實驗 使用爐は弧光式鹽基性電氣爐(容量6噸)にして製品は  $C$  約0.3%の炭素鋼である。

A) 装入物の  $N_2$  含有量 — 以上の諸實驗と同様に分析試料を採取し、平均  $N_2$  含有量として0.0059%を得た此の平均  $N_2$  含有量が前述の諸例に比して高きは電氣爐製の鋼屑を半分近く使用せる爲である。

B) 滓と鋼浴との  $N_2$  含有量の關係 — これに就ては第12表に記載し、滓のその他の成分の分析結果は第13表に掲げる。以上の實驗のみに就て30噸電氣爐の場合と比較すればその相違は滓中に生成される窒化物量が30噸電氣爐に比して少く一方鋼浴の  $N_2$  含有量に就て云へばその滓出後より注出直前迄の増加の程度は6噸電氣爐の方が大であり取鍋に於ける  $N_2$  の増加は30噸電氣爐の方が大である。

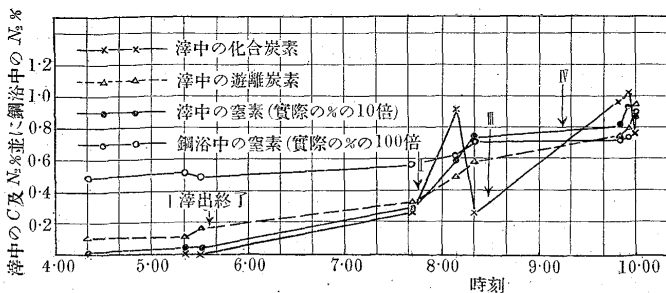
第12表

時刻	操業の説明	鋼浴の $N_2$ %	滓中の $N_2$ %
12:00 a.m.	送電	—	—
4:20	熔落	0.0049	0.001
5:20	—	0.0051	0.004
5:30	滓出直前	0.0049	0.004
7:42	—	0.0056	0.028
8:10	—	0.0059	0.059
8:20	—	0.0071	0.074
9:50	—	0.0072	0.081
9:56	注出直前	0.0074	0.093
10:00	取鍋	0.0088	0.087

第13表

時刻	滓の成分(%)										
	$SiO_2$	$FeO$	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	$MnO$	$CaO$	$MgO$	$P$	$S$	$C.C.$	$F.C.$
a.m.											
4:20	9.68	34.19	3.80	13	5.03	37.00	8.88	2.63	2.42	0	11
5:20	11.28	43.91	2.11	13	3.75	27.48	8.98	1.85	1.71	0	11
5:30	11.60	42.83	3.37	13	3.75	27.68	9.56	1.93	1.76	0	16
7:42	17.04	72.68	0	11	64.40	4.26	0.28	4.51	2.27	3.31	
8:10	21.80	29.388	0	tr	65.00	3.09	0.25	2.83	0.91	4.49	
8:20	20.60	14.388	0	〃	61.92	6.69	0.02	2.86	2.5	5.58	
9:50	21.60	29.344	0	〃	62.08	6.95	0.13	4.07	0.94	7.75	
9:56	21.40	51.240	0	〃	63.04	9.87	0.15	4.13	1.02	8.80	
10:00	22.24	58.252	0	〃	58.00	9.52	0.02	2.75	0.76	9.95	

第6圖 滓中の炭素と窒素との關係並に鋼浴中に窒素の増加する狀況



C) 滓中の  $N_2$  と  $C$  との關係 — 30噸電氣爐に於ける第1及第2實驗の結果と殆んど一致してゐる。たゞカーバイド及び窒化物の少量である點に相違が認められるのみである(第6圖)。

第14表

造滓原料	投入時刻					
	滓出前	滓出後	I 5°35'	II 7°45'	III 8°29'	IV 9°15'
炭粉(kg)	—	—	50	10	8	5
石灰(kg)	500	—	200	10	45	35
螢石(kg)	—	—	25	—	—	—

5) 第5實驗. 使用爐は弧光式鹽基性電氣爐(容量3噸)にして製品は  $C$  約0.3%の炭素鋼。

A) 装入物の  $N_2$  含有量 — 定量を行はなかつた。既に其の必要なしと考へたからである。

B) 滓と鋼浴との  $N_2$  含有量の關係 — その實驗結果は第15表に示し、滓のその他の諸成分の分析結果は第16表に掲げる。此處で注意すべきは滓出後より注出直前迄の鋼浴の  $N_2$  増加量が第1及び第2實驗に比し第4及び第5實驗が大なることである。著者は第VI章に詳述する如き理由で鋼浴中の  $N_2$  の増加を滓と鋼浴との反應に依ると考へ攪拌を充分に行へば爐中に於ける  $N_2$  の増加を大ならしむるとの豫想の下に滓出後殆んど15分毎にデレッキにて攪拌を行はしめた。爐が小型の爲攪拌の効果は充分であつたと考へる。(鋼浴中の  $N_2$  の増加に就ては尙第VI章D参照)

第15表

時刻	操業の説明	鋼浴中の $N_2$ %	滓中の $N_2$ %
12:00 a.m.	送電	—	—
3:30	熔落	0.0058	0.003
4:15	滓出直前	0.0058	0.003
5:05	—	0.0070	0.080
5:15	—	0.0068	0.073
6:10	—	0.0070	0.043
7:45	—	0.0073	0.097
8:45	注出直前	0.0083	0.128
8:50	取鍋	0.0094	0.117

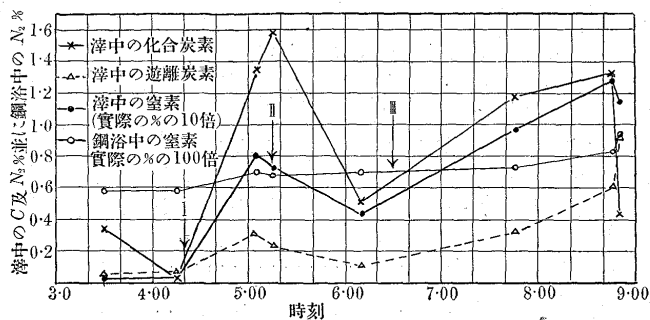
第16表

時刻	滓の成分(%)										
	$SiO_2$	$FeO$	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	$MnO$	$CaO$	$MgO$	$P$	$S$	$C.C.$	$F.C.$
a.m.											
3:30	8.20	22.88	2.43	0.05	4.40	54.16	6.10	1.64	1.29	3.34	0.05
4:15	14.72	22.17	2.37	0.20	4.48	34.48	20.10	1.06	0.91	0.03	0.06
5:05	15.48	29.140	0	tr	70.88	1.84	0.07	2.53	1.35	3.31	
5:15	16.32	29.94	0	〃	72.12	1.98	0.09	2.37	1.58	2.23	
6:10	24.32	0.7154	0	〃	66.48	4.88	0.06	1.87	0.51	1.11	
7:45	23.80	3.6244	0	〃	64.39	5.30	0.04	2.69	1.18	3.32	
8:45	26.24	1.2206	0	〃	62.12	4.91	0.05	1.87	1.33	6.61	
8:50	26.40	1.2366	0	〃	59.05	6.44	0.05	2.53	0.43	9.92	

C) 滓中の  $N_2$  と  $C$  との關係 — 第7圖に示す。尙第17表参照のこと。4時15分より6時10分迄の化合炭素及び窒素の曲線は4時20分以後6時30分迄約2時間石

灰は投入したるも炭粉の投入なき爲5時 15 分頃恐らく最大量に達したカーバイドが6時 30 分に炭粉を投入する迄次第に減少しそれに殆んど平行して窒化物の増減のあつた事を示してゐる。尙この圖は滓中のカーバイドと窒化物が平行關係にあること及び前者が後者に比して生成され易く且つ破壊され易きことを最も理想的に示す一例である。

第 7 圖 滓中の炭素と窒素との關係並に鋼浴中に窒素の増加する狀況



第 17 表

投入時刻	造滓原料		
	炭粉 (kg)	石灰 (kg)	螢石 (kg)
滓出前	—	100	10
滓出後	—	—	—
I 4 <sup>20</sup> '	20	120	15
II 5 <sup>15</sup> '	—	15	—
III 6 <sup>30</sup> '	8	18	—

備考：滓出終了時刻 4<sup>20</sup>'

## VI. 第 1~第 5 實驗の考察

A) 鋼浴中に  $N_2$  の溶け込む過程 — 電弧溶接の溶接部に窒素含有量多きことより類推すれば電極のアーキに依つて活性化された  $N_2$  が直接熔解の途中に鋼浴に滲入する如く考へられるが、送電後熔落迄 4 時間以上に及ぶ際にもその熔落の鋼浴の  $N_2$  含有量は装入せる鐵屑に元來含まれてゐる含有量より少しく減少の傾向を示してゐる。

次に滓出後鋼浴の Boiling の程度が少くなるや、石灰と炭粉の投入は滓中にカーバイドの生成を來し、それに伴つて滓中の  $N_2$  量は俄に増加し、其の後注出前迄大體カーバイドと平行して増減するが、カーバイドの減少が少量なるときはそれに關係なく次第に増加して常に注出直前に最高に達し、取鍋中に於て急激に減少する。

一方鋼浴中の  $N_2$  の増加は爐中に於ける増加と取鍋中に於ける増加との 2 つに分けられる。30 吨電氣爐に於ては前者の増加より後者の増加が著しく多く、6 吨及び 3 吨の電氣爐に於ては反對に取鍋中に於ける増加よりも爐中に於ける増加の方が大である。

要するに鹽基性弧光爐の鋼浴に  $N_2$  の溶け込む機構は次

の如く考へられる。即ち還元期に滓中にカーバイドが生成されると、そのカーバイドと爐中瓦斯の主成分たる  $N_2$  とが反應して或る窒化物が生じ、次にその窒化物と鋼浴との反應に依り分解された  $N_2$  が次第に鋼浴の  $N_2$  含有量を増加せしめ、取鍋に注出せられし際は滓と鋼浴との充分なる接觸が起る爲に多量に  $N_2$  が鋼浴中に溶け込むものである

B) 滓中の窒化物に就て — 滓中の元素にして窒化物を作り得るものは  $P, Cr, Fe, Mn, Si, Al, Mg,$  及  $Ca$  である。

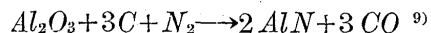
以下滓中にあつて如何なる窒化物の存在が最も可能なるかを考究することにする。

(1)  $P, Cr, Fe,$  及び  $Mn$  の窒化物 — 前章に掲げた諸表により是等の諸成分の量とそれに對照して  $N_2$  量を見れば容易に是等の窒化物に就ては問題にならぬことが知られる。

(2)  $Si$  の窒化物<sup>6)</sup> — 滓中に遊離の  $SiO_2$  があれば  $C$  と作用して遊離の  $Si$  を生ずるから、従つて  $Si_2N_3$  の生成が考へられる。又鋼浴中の  $Si_2N_3$  が比重の關係で浮び上るかも知れない。然し鹽基性電氣爐では遊離の  $SiO_2$  の存在は極めて困難であると考へられる。尙  $Si_2N_3$  は Diluted acid には分解しないから著者の得た分析結果以外のものである。

(3)  $Al$  の窒化物<sup>7)</sup> —  $Al$  の窒化物は  $AlN$  なる分子式を持ち若し存在すれば恐らく著者の分析結果に加はるものであるが滓を酸素氣中に  $1,000^\circ C$  に加熱すれば殆んど總ての  $N_2$  を失ふ(本章 C 参照)にも拘らず、 $AlN$  ならば  $O_2$  に依り斯の如く分解せられない。之に依て  $AlN$  は存在するとしても極めて少量と考へられる。

(4)  $Mg$  の窒化物 —  $Mg$  の窒化物は  $AlN$  生成の工業的方法である所の



なる反應で  $C$  と  $N_2$  とを作用せしめて生成することは不可能にして  $MgO$  の電氣分解に依つて得た純  $Mg$  に  $N_2$  を作用させて作るもので、其の分子式は  $Mg_3N$  である。然しこの高温に於ける性質は不明である。兎に角爐内に於て  $MgO$  は還元されぬと一般に考へられてゐるから  $Mg_3N$

<sup>6)</sup> N. Tschischewski: The Journal of Iron and Steel Inst. No. II, 1915.

<sup>7)</sup> N. Tschischewski: The Journal of Iron and Steel Inst. No. II, 1915.

<sup>8)</sup> 齋藤、大川：水曜會誌 第 7 卷 p. 31~33

<sup>9)</sup> 西田、慶松：實驗化學工業 第 3 編、大正 6 年 p. 655.

の存在も考へられない。

(5)  $Ca$  の窒化物 — 此の窒化物は  $Mg_3N$  と同様の製法で  $Ca_3N_2$  なる化合物が作られるが  $C$  に依り  $CaO$  が還元されて金属  $Ca$  を生ずることは考へられぬから此の化合物の存在も不可能である。

(6)  $C$  と  $N_2$  との複化合物 — 第 V 章の諸実験で明かな如く滓中に生成される窒化物が化合炭素と関係があるらしいから  $C$  と  $N_2$  との複化合物を考へることにする

然るとき此の複化合物で最も存在が可能であるのは  $CaCN_2$  である。

著者は滓中の窒化物は殆んど總て  $CaCN_2$  であると信ずるもので其の理由とする所は次の諸點である。

i) 滓中の化合炭素の増減と窒素の増減が大體平行關係にあり、而してその化合炭素は主として  $CaC_2$  を形成するものであること。

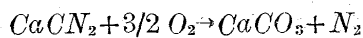
ii) 還元期に於いて滓中に充分  $C$  がある際には爐中瓦斯の殆んど  $2/3$  は  $N_2$  瓦斯で他は主として  $CO$  瓦斯であると考へられること

iii) 酸素氣中にて加熱するとき  $400^\circ C$  を越えて酸素の影響を受けて分解を始めること<sup>10)</sup> (本章 C 参照)。

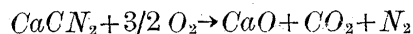
iv) 鋼浴の Boiling に依りて窒化物の減少することこの現象を  $CaCN_2 + CO = CaO + 2C + N_2$  なる反應<sup>11)</sup> に歸するものである。

要するに滓中の窒化物は主として  $CaCN_2$  にして恐らく微量の  $Si$  及び  $Al$  の窒化物を含むものとする。

C. 滓の酸素氣中に於ける加熱実験 —  $CaCN_2$  は酸素氣中に熱するとき比較的低温にては



なる反應にて分解し高温にては次の反應式に従つて分解する。



而して酸素の作用を受け始むる温度は  $420^\circ C$  附近であることが知られてゐるから、この性質を有するや否やに就て実験した。

加熱爐はニクロム線抵抗爐、加熱時間の合計は各 3 時間試料は乳鉢にて粉末にして約 5g をシリカボートに入れ 1 時間毎に白金線にて攪拌する。 $O_2$  は 1 時間に就き 1,000 cc の割合で通ずる。

<sup>10)</sup> 龜山直人：工業化學雜誌 第 24 編 p. 26, 大正 10 年

<sup>11)</sup> 龜山直人：J. Faculty Eng. Tokyo Imp. Univ. 13, 73~102, 1923.

試料は 6 瓩電氣爐の注出直前の滓で加熱前の  $N_2$  量 0.134% のものである。

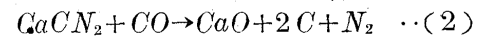
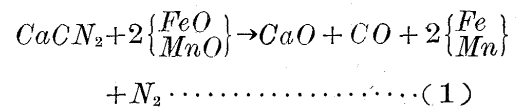
その結果は第 18 表に示す。 $400^\circ C$  を越えて始めて  $O_2$  の作用を受け  $1,000^\circ C$  に至れば殆んど分解される。

第 18 表

加熱温度 $^\circ C$	$N_2$ %	加熱温度 $^\circ C$	$N_2$ %	加熱温度 $^\circ C$	$N_2$ %
300	0.137	500	0.127	800	0.009
400	0.137	600	0.068	900	0.003
420	0.135	700	0.012	1,000	0.001
450	0.133				

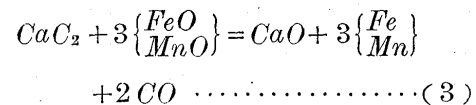
D)  $CaCN_2$  及び  $CaC_2$  と鋼浴との反應に就て —

$CaCN_2$  の諸性質<sup>12)</sup> より判斷して  $CaCN_2$  より鋼浴に  $N_2$  が溶け込む反應は次の如くであると考へられる。



斯くの如くして生じた  $N_2$  が鋼浴中に溶け込むものとする。

又  $CaC_2$  に依りて次の如く脱酸が行はるれば



其の結果生じた  $CO$  は (2) 式に依り  $CaCN_2$  から  $N_2$  を放出せしめて鋼浴の  $N_2$  を増加することになる。尙  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  は共存してゐるのであるから  $CaC_2$  に依る脱酸と  $CaCN_2$  に依る鋼浴の  $N_2$  の増加は相關不離の關係にある筈である。即ち鋼浴中の  $N_2$  の増加の状況は  $CaC_2$  に依る脱酸の状況を間接に示すことになるのである。

故に滓出後より注出直前に至る迄に鋼浴の  $N_2$  が少しづつ増加することは  $CaC_2$  に依る脱酸が次第に進行しつつあることを示し、取鍋中に於て多量に  $N_2$  の増加することは  $CaC_2$  に依る脱酸が常に可成りの程度迄 (第 4 及び第 5 實驗) 時には主として (第 1 及び第 2 實驗) 取鍋中に於て起ることを示すものである。これはカーバイドスラッグ法の理想<sup>13)</sup> に反すると云はねばならぬ。

但し此處に注意すべきは  $CaC_2$  に依る脱酸は不可逆的であるに反し  $CaCN_2$  よりの  $N_2$  の増加は鋼浴中に  $N_2$  が溶け込むと同時に一方鋼浴中の  $N_2$  は外界に断えず放出されつつあると考へられ又鋼浴への  $N_2$  の溶解度に關しても考慮しなければならぬ (この問題に就ては現在實驗中で

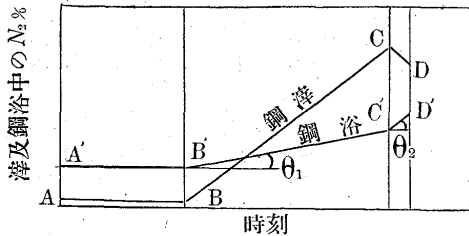
<sup>12)</sup> 龜山直人：工業化學雜誌 第 24 編 p. 26 大正 10 年(前掲) J. Faculty Eng. Tokyo Imp. Univ. 13, 73~102, 1923(前掲)

<sup>13)</sup> Sisco: The Manufacture of Electric Steel 1924.



あるが未だ発表する迄に完成してゐない。故に鋼浴の  $N_2$  の増加量から數量的に  $CaC_2$  に依る脱酸の程度を示すことは出来ないが、他の條件（裝入原料、鋼浴の諸成分、鋼浴の溫度等）が同一ならば滓出後より注出直前迄の  $N_2$  の増加が大にして取鍋中に於ける  $N_2$  の増加が小なる程  $CaC_2$  に依る脱酸

第 8 圖



が爐中に於て充分に完了され取鍋中に於ける反應が僅少であることは確實である。この事は

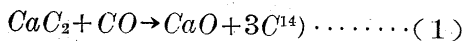
第 8 圖に依つて説明することが出来る。

A, A' は熔落時、B, B' は滓出後石灰及び炭粉を投じて  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  の生じ始めた時、C, C' は注出直前、D, D' は取鍋の滓及鋼浴の  $N_2$  含有量を示す。  $\tan\theta_1$  は B'C',  $\tan\theta_2$  は C'D' の傾斜を表す。然る時は  $CaC_2$  に依る脱酸を最も完全且理想的ならしめんとするには  $\tan\theta_1$  を出來得る限り大に  $\tan\theta_2$  を出來得る限り小にする様に操業しなければならない。

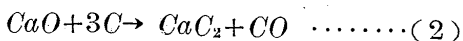
E) 取鍋の滓中の遊離炭素が注出直前のそれに比して多量なる現象に就て —

理論的に及び實驗的に(第 VII 章 B) 爐の中央と側壁に近き部分とに於ては前者の遊離炭素が後者に比して少量なることは明瞭なことである。而して以上の實驗特に 30 瓩電氣爐に於ては滓の汲取位置が側壁に近き部分であるから取鍋に於ける遊離炭素の増加を注出直前の滓よりも機械的に爐内全體の滓が混合されたが爲であるとは考へられぬ。

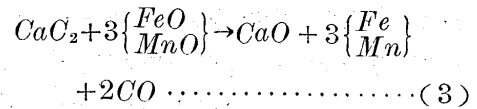
依てこの現象は化學的に考察しなければならない。即ち



なる反應は爐中に於ても行はれつゝあるが、注出時には空氣が滓と反應して盛に CO 瓦斯を發生せしめ、この際には爐中にある場合よりも斯くして發生された CO と滓との接觸が大なる爲に、且溫度低くして逆の方向の反應、即ち

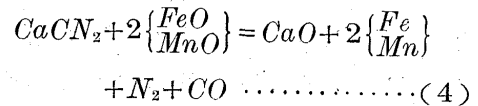


が停止する爲に(1)なる反應が盛んに進行するとも考へられるが、然し一方、熔鋼中の窒素が取鍋に於て多量に増加する事實より考ふれば取鍋に於ける遊離炭素の増加量の一部分は次の反應に依り

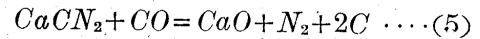


發生された CO が滓と(1)なる反應を起すことに因ると推論しなければならない。

又前述の如く滓中の  $CaCN_2$  に依ても次の如く脱酸が行はれ



生成された CO は  $CaC_2$  に作用して(1)なる反應を起すと共に  $CaCN_2$  にも又作用して



の如く遊離炭素の増加を來すことになる。

又ここに注意すべきは爐内に於ける滓と鋼浴との反應では(3)及び(4)に依つて生成された CO 瓦斯は直ちに滓を通じて爐内に放出されるが、取鍋に注出の際に於ては滓と空氣との反應に依る CO 及び熔鋼中の  $O_2$  との反應に依る CO は熔鋼中に抱合されて完全に外氣中に脱出せず鋼塊中の CO を多量にせしめる危険を有するものである。尙斯くして熔鋼中に抱合される危険多きは滓と空氣との反應に依る CO よりも寧ろ  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  と熔鋼との反應 [(3) 及び (4)] による CO であると思考する。

著者は弧光式鹽基性電氣爐の鋼塊に氣泡(即ち所謂 Shrinkage pipe 及び初期結晶の空隙等)多き場合あればその原因を第 1 に斯くして注出時に取鍋中に於て拘含された CO 及び爐中に特に取鍋に注出の際に滓中の  $CaCN_2$  より常溫に於ける鋼に對する熔解度以上に抱合された  $N_2$  第 2 に熔解原料及び造滓原料等よりの  $H_2$  に歸するものである。何故  $H_2$  を第 1 とせずして第 2 に挙げたかに就ては更に詳述する必要があると思考するも餘りに論述が技業に互ることを恐れ特に略す。

たゞ著者の述べて電氣爐操業者の注意を喚起せしめんとする所は弧光式鹽基性電氣爐製の鋼塊の氣泡は主として取鍋に注出の際に抱合されるもので電氣爐操業法としてカーバイドスラッグ法の一缺陷である。

然らばこの缺陷を如何にして排除すべきか、即ちカーバイドスラッグに依り鋼浴の脱酸を完全に且つ害の少い様に行はしめるには如何にすべきか。

著者は次の三手段を提唱せんとするものである。

14) 西田、慶松：實驗化學工業 第 3 編 p 690 大正 6 年

i) 鋼浴に充分高き温度を與へること :— これは後述する如く (第 VIII 章)  $CaC_2$  量を比較的減少せしめることなく  $CaCN_2$  量を著しく減少せしめる効果があり且つ云ふ迄もない事であるが滓の粘性は小となり鋼浴との反應は増大する。

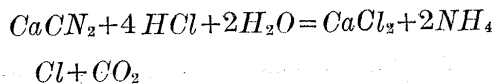
ii) 充分なる攪拌に依て  $CaC_2$  と鋼浴との反應を爐中に於て達成せしめること :— 尙攪拌は  $H_2$ ,  $CO$  等の瓦斯を鋼浴中より放出せしめる一方法なることは勿論である。

この目的に對しては日本人の體力の點より 30 噸の如き大型電氣爐に於ては機械的攪拌器すら或は必要ならざるかと思考するものである。

iii) 注出前の滓に尙  $CaC_2$  が多量に存在する場合には石灰石  $CaCO_3$  を投入するか或は空氣を吹き込むかの適當な手段にて  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  を破壊して不活性の滓に變換せしめ取鍋に於てこれ等より  $CO$  及び  $N_2$  が熔鋼中に滲入することを防止すること。

## VII. 鋼滓中の $CaC_2$ と $CaCN_2$ との量的關係に就て

A) 第 VI 章に論じた如く滓中に生成せられる窒化物を  $CaCN_2$  とすれば、これを鹽酸に溶解する際には次の反應式に従つて

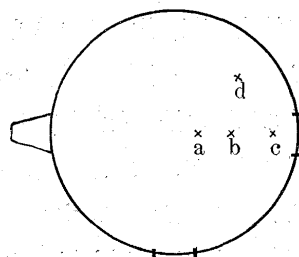


化合炭素は  $CO_2$  として蒸發する。

依て以上の實驗に得た化合炭素は  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  との 2 つに別けなければならない。而して  $CaCN_2$  に屬する化合炭素は窒素含有量から計算することが出来るから、これを全體の化合炭素から減じたものが  $CaC_2$  に屬するものである。

次に以上の諸實驗に得た滓中の化合炭素を  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  とに別けて書き直せば第 19 表の如くである。但し滓出前のものは略す。

第 19 表で注意すべきは  $CaC_2/CaCN_2$  の値が爐が小型になるに従つて大となることであつて、この理由は爐が小型になるに従つて滓の波み取り位置が電極に近づくことに依るもの



第 9 圖

で、鋼浴の温度が大なる程  $CaC_2/CaCN_2$  の値は大となると推定する一理由である。

第 19 表

時刻 (滓出後)	全化合 炭素%	$CaC_2$ に 屬する C.C.%	$CaCN_2$ に屬する C.C.%	$CaC_2$ %	$CaCN_2$ %	$CaC_2$ $CaCN_2$
<b>第 1 實驗</b>						
8:50	06	06	000	16	003	55.61
10:50	79	70	087	190	581	3.28
11:55	161	151	104	402	692	5.81
12:45	107	95	119	254	795	3.19
12:50(取鍋)	81	72	090	192	600	3.20
<b>第 2 實驗</b>						
6:45	10	10	001	26	006	46.28
8:20	122	117	054	311	358	8.71
9:05	109	101	083	269	549	4.90
9:15	179	170	088	454	586	7.75
9:35	171	161	103	429	684	6.28
10:05	183	170	125	455	829	5.49
10:10(取鍋)	84	74	095	199	635	3.13
<b>第 3 實驗</b>						
9:50	213	208	051	555	340	16.31
10:40	262	254	079	678	523	12.96
12:45	31	30	012	82	083	9.90
1:00(取鍋)	15	14	006	33	043	8.93
<b>第 4 實驗</b>						
7:42	27	26	012	69	080	8.60
8:10	91	88	025	236	169	13.99
8:20	25	22	032	58	212	2.75
9:50	94	90	035	242	232	10.43
9:56	102	98	040	262	266	9.84
10:00(取鍋)	76	72	037	193	246	7.85
<b>第 5 實驗</b>						
5:05	135	132	034	351	229	15.35
5:15	158	152	031	413	209	19.80
6:10	51	49	018	131	123	10.67
7:45	118	114	042	304	277	10.96
8:45	133	127	055	343	366	9.37
8:50	43	38	050	101	333	3.05

B) 爐中位置に依る  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  量の差異

6 噸電氣爐に於て第 9 圖の如き位置より注出直前の滓に就き化合炭素と窒素の定量を行つた (第 20 表)

第 20 表

熔解番號	採取 位置	$CaC_2$ %	$CaCN_2$ %	$CaC_2$ $CaCN_2$	遊 炭 素
第 11 熔解	a	4.29	0.291	14.74	0.23
	b	2.08	0.286	7.27	0.58
第 12 熔解	a	3.86	0.228	16.93	0.31
	b	2.12	0.211	10.05	0.92
	c	0.58	0.093	6.24	0.78
第 13 熔解	a	1.93	0.195	9.89	0.07
	d	0.46	0.186	2.47	0.21
第 14 熔解	a	2.38	0.246	9.67	0.32
	d	1.11	0.306	3.63	0.45

電極下に於て  $CaC_2$  が最も多量に生成され側壁に近い部分より著しく多きことは既に認められる事實<sup>15)</sup>であるがこの實驗に於て  $CaC_2$  量が多くは (a) は (b) の 2 倍以上に拘らず  $CaCN_2$  量に於ては (a) と (b) の兩位置に於て殆んど差異なきは中央の温度が側壁の部分より高きことに

<sup>15)</sup> 綿織、林：電氣製鋼 第 10 卷、第 7 號 p. 262

歸因すると考へざるを得ない。即ち  $CaC_2$  多ければ従つて  $CaCN_2$  も亦多き筈なれど電極下は温度高くして  $CaCN_2$  の昇華が盛んなることに依るものである (第 VIII 章参照)。

且つ  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  との比が (a) が (b) より著しく大であることは 3 瓊電氣爐に於ける實驗 (第 5 實驗) にて  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  の比が 30 瓊及び 6 瓊電氣爐の結果に比して一般に大であることに一致する。即ち 3 瓊電氣爐は半徑小にして滓の採取位置が電極下である爲である。

C) 同一位置より採取した滓に就きその  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  との比の變化。

前節の實驗に依り爐の中心より側壁に近づくに従つて  $CaC_2/CaCN_2$  が次第に小さくなることが知られたが同一位置の滓に就ても  $CaC_2$  は  $O_2$  或は  $CO$  に対して  $CaCN_2$  よりも分解され易いから空氣或は  $CO$  に觸れる時間が長い程  $CaC_2/CaCN_2$  は小くなる筈であつて精鍊時間の経過に従つてその  $CaC_2/CaCN_2$  が變化する狀況は既に第 19 表に示す所である。尙次の第 21 表及び第 22 表に第 6 及び第 7 實驗の結果を掲げて 6 瓊電氣爐に就きその變化の狀況を操業の説明と共に詳述せんとするものである。

第 21 表

第 6 實驗

操業説明	$CaC_2$ %	$CaCN_2$ %	$CaC_2/CaCN_2$
4°40' 滓出終了	—	—	—
4°40' {石灰 200 炭粉 50	—	—	—
5°30' {石灰 25 炭粉 10	—	—	—
6°30' {石灰 15 炭粉 5	—	—	—
7°20'	3.29	0.45	7.31
7°50'	1.30	0.48	2.74
8°50'	1.17	0.67	1.74
8°52' {石灰 30 炭粉 10	—	—	—
9°08' {石灰 8 炭粉 7	—	—	—
9°20'	3.34	0.75	4.47
9°50'	3.66	0.96	3.83
9°51' 銑鐵 75	—	—	—
10°16'(注出直前)	1.15	0.80	1.43
10°20'(取 鍋)	1.36	0.66	2.07

まづ第 1 に第 6 實驗と第 7 實驗の結果を觀察することに依つて、同一位置の滓に就き  $CaC_2/CaCN_2$  の變化は次の如くなることを知る。

i) 石灰と炭粉とに依る  $CaC_2$  の生成速度がその消滅速度よりも大にして  $CaC_2$  の量が増加の傾向を有する際には  $CaC_2/CaCN_2$  の値は次第に大となる。

ii) それに反して  $CaC_2$  の生成速度が消滅速度より小になることに依り  $CaC_2$  の量が減少の傾向をとる際には

第 22 表

第 7 實驗

操業説明	$CaC_2$ %	$CaCN_2$ %	$CaC_2/CaCN_2$
4°55' 滓出終了	—	—	—
4°55' {石灰 150 螢石 25	—	—	—
5°00' {石灰 45 炭粉 45	—	—	—
5°30'	1.23	0.13	9.14
5°50' {石灰 27 炭粉 8	—	—	—
6°14'	4.75	0.49	9.77
6°40' {石灰 23 炭粉 7	—	—	—
7°10' {石灰 7 炭粉 3	—	—	—
7°25'	4.14	0.69	5.98
7°35' {石灰 7 炭粉 3	—	—	—
7°45'	5.10	0.76	6.75
8°25'	2.14	0.52	4.13
8°35' {銑鐵 93 炭粉 5	—	—	—
8°40'	1.47	0.49	2.66
8°48'(注出直前)	1.63	0.67	2.42
8°52'(取 鍋)	1.76	0.63	2.79

$CaC_2/CaCN_2$  の値は次第に小となる。尙 i), ii) は理論的の考察と一致すると思ふ。

第 2 に第 6 實驗と第 7 實驗に於ては、取鍋にて第 1 ~ 第 5 實驗と同様に  $CaCN_2$  の減少するにも拘らず  $CaC_2$  の増加することにして、これは前節に述べた如く爐の中央と側壁に近き部分とに於て  $CaCN_2$  量は殆んど差異なきも  $CaC_2$  が中央に多量に存在することに依るものである。

然し第 6 實驗の取鍋の滓に就きて尙  $CaC_2/CaCN_2$  が第 1 ~ 第 5 實驗に比して少きは矢張り全體として  $CaC_2$  が小量であつたと判断することが出来る。

第 3 に第 6 實驗の  $CaC_2/CaCN_2$  の値が一般に第 7 實驗より小であることにして、これは第 7 實驗の滓が第 6 實驗の滓よりも空氣に曝されることが多かつたと考へるか或は第 7 實驗の鋼浴の温度が第 6 實驗の鋼浴の温度より高かつたと考へればよい。(第 VII 章 A, B 及び第 VIII 章参照)

D) 滓中の  $N_2$  量から間接に  $CaC_2$  量の測定が可能で

第 23 表

第 8 實驗

	$CaC_2$ %	$CaCN_2$ %	$CaC_2/CaCN_2$
5°25 a.m.	2.10	0.418	5.03
6°05	0.85	0.415	2.05
7°30	0.94	0.455	2.06
8°00	1.14	0.758	1.50
8°30	5.49	0.807	6.82
8°47	2.03	0.741	2.73
9°23	0.56	0.855	0.66
9°29	1.12	0.741	1.51

第 24 表

第 9 實驗

	$CaC_2$ %	$CaCN_2$ %	$CaC_2/CaCN_2$
5°10 a.m.	0.08	0.009	8.89
6°20	1.55	0.132	11.74
7°35	3.26	0.197	16.59
8°35	1.95	0.263	7.34
9°35	1.60	0.352	4.55
10°00	1.21	0.320	3.78
10°16	1.34	0.375	3.58
10°20	0.88	0.363	2.45

備考 滓出時刻、造滓原料其他に於ては第 26 表を参照のこと

あるか。

この事項を論ずる爲に以上の第1~第7實驗の他に第8~第10實驗の結果を第23~25表に掲ぐ。第8及び第9實驗は6噸、第10實驗は30噸電氣爐に於て施行したものである。

第 25 表

第 10 實驗

時刻	10 <sup>a.m.</sup> 10	10 <sup>"</sup> 40	11 <sup>"</sup> 10	11 <sup>"</sup> 40	12 <sup>p.m.</sup> 10	12 <sup>"</sup> 40	1 <sup>"</sup> 10	1 <sup>"</sup> 30	1 <sup>"</sup> 35 (取鍋)
CaC <sub>2</sub>	0.105	0.066	0.182	0.316	0.285	0.260	0.338	0.443	0.465
CaCN <sub>2</sub>	0.003	0.017	0.011	0.089	0.089	0.083	0.089	0.094	0.040
$\frac{CaC_2}{CaCN_2}$	36.94	3.85	1.59	3.51	3.21	3.140	3.81	4.69	11.60

備考 1) 滓出時刻、造滓原料其他に就ては第28表を参照のこと

2) 鋼浴の温度高ければ注出直前迄の CaC<sub>2</sub>/CaCN<sub>2</sub> の値大なりとの著者の推定に反して第1、第2實驗よりも小なるか或は殆んど差異なきは第28表に明かな如く扉を開く回数が第10實驗は第2實驗に比して甚だ大にして空氣の浸入多く扉の附近でその爲 CaC<sub>2</sub> が CaCN<sub>2</sub> よりも著しく破壊されたことを示すものである。然し滓全體として CaC<sub>2</sub>/CaCN<sub>2</sub> が鋼浴の温度高き爲大なりしことは取鍋の滓に於て CaC<sub>2</sub>/CaCN<sub>2</sub> の値が第1及び第2實驗に比して極めて大なることに依り證明せられる。

滓出後任意の時刻の滓に就て CaC<sub>2</sub> と CaCN<sub>2</sub> との比を求むれば以上掲げた10實驗の結果に於ては最大55.61(第1實驗8時50分の滓)にして CaC<sub>2</sub> の量が CaCN<sub>2</sub> の量に比して遙に多量であり最小は0.66(第8實驗9時23分の滓)にして逆に CaC<sub>2</sub> の量が CaCN<sub>2</sub> の量よりも小である。

斯の如く CaC<sub>2</sub>/CaCN<sub>2</sub> の値は非常に大きな範囲に及んでゐるから任意の時刻の滓に就きその N<sub>2</sub>% から CaC<sub>2</sub> % を求めることは全然不可能の如くである。

然し何故斯くの如き大きな開きを生ずるかに就て考へると既に述べた所であるがその原因は次に掲ぐる如きものである。

- i) 滓出後 CaCN<sub>2</sub> の生ずるは CaC<sub>2</sub> の生成に伴ふこと。
- ii) CaC<sub>2</sub> の生成速度が CaCN<sub>2</sub> の生成速度よりも大であること。
- iii) 高温に於ける O<sub>2</sub> 及 CO に依る破壊速度は CaC<sub>2</sub> の方が CaCN<sub>2</sub> より大であること。
- iv) 高温に於て CaCN<sub>2</sub> が CaC<sub>2</sub> よりも昇華し易きこと。

故に、各熔解に就き、鋼浴の温度を一定にし、且つ爐中に浸入する空氣の量を同様にすることが可能であれば、滓

出後石灰及び炭粉を投じてより、注出直前迄の CaC<sub>2</sub> の平均量は N<sub>2</sub> の平均量の函数であると推定する。

例へば、石灰及び炭粉の投入量が大きにして CaC<sub>2</sub> の多量に生成される場合には注出直前迄の N<sub>2</sub> の平均量も亦大である筈である。

E) 操業の指針として CaC<sub>2</sub> を直接に定量するよりも CaCN<sub>2</sub> の平均量から間接に CaC<sub>2</sub> の平均量を推定する方が容易で且つ實際的なる理由に就て。

前節に於て鋼浴の温度一定にして且つ爐中に浸入する空氣の量を同様にすることが可能であるならば滓出後より注出直前迄の平均量に就き CaC<sub>2</sub> と CaCN<sub>2</sub> との比は大體ある一定値を示すならんと推定をなした。

次にこの推定を正しいと見做して論議を進めることにす。勿論理論的には直接 CaC<sub>2</sub> の分析を行ふ方が正確に相違ないがこれは次の困難が伴ふてゐる。

i) 著者の用いた方法に依れば CaC<sub>2</sub> の分析は1個の試料に就き殆んど1日仕事であり、尙著者の意見に従ふて化合炭素を CaC<sub>2</sub> と CaCN<sub>2</sub> との2つに別ける爲には是非窒素定量を行はねばならぬこと。

Chemical Analysis of Iron & Steel 1931 by Lundell, Hoffman and Bright. p. 602 には間接法即ち試料を水で處理してアセチレン瓦斯を發生せしめ、その容量を測定する方法が述べてあつて、この方法に依れば分析が短時間に完了されると云ふ人があるが、著者はこの方法を化合炭素の充分に多量な試料に就て試みたが、水を注入すると試料が凝固し、瓦斯の發生は化合炭素から計算した量に比して極めて少量で、この方法に就ては疑問の餘地が充分にあると思ふ。兎に角著者の試料に就てはこの方法は全然不可であつた。

ii) CaC<sub>2</sub> の量は爐の中央と側壁に近き位置で大きな差異があるから任意の時刻の滓に就ても少くもその平均値を中央と側壁に近き位置との2ヶ所に就て見出す必要がある。尙側壁に近き部分にても扉の附近の如く絶えず空氣の浸入する場所が部分的に少量であることは勿論であるが斯くの如き位置は全體として小部分であるから問題にならない。

iii) CaC<sub>2</sub> 量は變動著しくある時刻に多量に存在しても10分後には極めて少量になると云ふ様なことが稀に起る(第4實驗)から精鍊時間を通じての CaC<sub>2</sub> の平均量を求める爲には滓の採取時刻を充分に接近せしめなければ

信用出来ない。

これに反して  $CaCN_2$  を測定することには次の如き長所がある。

i) 滓の窒素分析は1時間半で充分である。

ii) 爐内に於て、中央と周圍に於ける窒素量は殆んど等しい。勿論  $CaC_2$  と同様に扉の附近の如く絶えず空氣の浸入する場所は少量であるがこれも亦無視して差支へない

iii)  $CaCN_2$  の生成は  $CaC_2$  の生成に遅れるが、その破壊は比較的困難で、多量の  $CaC_2$  が生成された後次の時刻に  $CaC_2$  が著しく減少しても  $CaCN_2$  量には大きな變動がないことが多い。

### VIII. 鋼滓中の $CaCN_2$ 量と鋼浴の温度との關係に就て

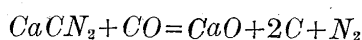
現今に於ては未だ鋼浴の温度を正確に求むることは云ふに及ばず、その温度の高低に就てもその差著しからざるときは比較的判斷することすら極めて困難な仕事である又最近北辰電機製作所研究部に於ける測定結果に依れば同所製の線條輝線消失型光學高温温度計にては實驗室的にその誤差  $1,500^\circ C$  にて  $\pm 4^\circ C$ 、 $2,000^\circ C$  にて  $\pm 6^\circ C$ 、とされてゐる<sup>16)</sup>が實際作業上に於て爐より注出の際或は取鍋より注出の際に  $10^\circ C$  以下の温度差を區別することは殆んど不可能であらうと考へられる。

尙普通現場にて行はれてゐる湯中に軟鋼棒を差込む方法も、たとへ同一温度の湯にても湯の量に依りて、その棒が軟化する時間に相違を來す筈であつて、その爲 30 吨の様な大型爐と 6 吨爐に就て、同一時間にて引き出した棒が同様に切斷したとしても兩者の湯が同一な温度であるとは云はれない。

こゝに於て著者は次の實驗結果より鋼浴の高低を滓中の窒化物の多少から推定せんと試みた。

i)  $CaCN_2$  が窒素氣中に於ては  $1,250^\circ C$  以上にて急速に昇華すること<sup>17)</sup>。

ii)  $CaCN_2$  が  $1,140^\circ C$  以上にて次の反應式に從つて  $CO$  瓦斯に依て分解されること<sup>18)</sup>。



iii) 鋼浴の温度は酸化期に於て Boiling の爲に、最

も高く還元期に入りては時刻が経過するに從つて Boiling の減少及び滓が次第に厚くなる爲に、漸次低下するにも拘らず窒化物の量は次第に増加して以上の實驗にては特に  $CaC_2$  の減少した場合を除き多くは注出直前に最高に達すること。

iv) 注出直前に電流を切斷して鋼浴の温度を少しく低下せしめる場合があるがその數分間に著しく窒化物の増加すること。(第4實驗、第12表及び第6圖)

v) 電極直下に於ては側壁に近き部分よりも  $CaC_2$  が著しく多量なるに拘らずその兩者に於て窒化物の量は殆んど差異なきこと (第VII章B)

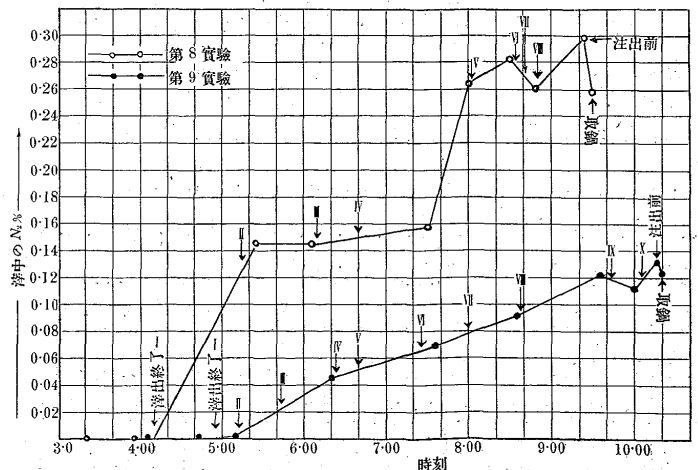
電極直下が側壁に近くの部分よりも温度高きは勿論のことである。

以上 i)~v) に依り、他の條件が一樣なれば滓中の  $N_2$  量が平均して大なる程鋼浴の温度が低いと推定するものである。次に實例に就てこの推定の當否を確定せんとす。

即ち同一の電気爐に於て殆んど同様の操業を毎日行ふても日に依りて滓中の  $N_2$  量に可成り著しい差異を見るものである。次の第8實驗及び第9實驗は6吨電気爐に就ての一例である (第10圖)。

第26表に示す如く造滓原料に就て見るに炭粉に於て殆んど同量を用ひてゐる。又石灰に於ては第9實驗は第8實驗よりも約 90 kg だけ多量に用ひてゐるが、これは前者が後者よりも多量の鐵屑を熔解せるに依るものであつて、この爲に前者の  $N_2$  量が少くなつたと考へられない。何となれば第8實驗にては5時25分即ち滓出後1時間15分に滓を汲み取る迄に石灰 210 kg、炭粉 60 kg、螢石 23 kg、

第10圖 鋼滓中の窒素量と鋼浴の温度との關係



を使用し第9實驗にては6時20分即ち滓出後1時間25分に滓を汲み取る迄に石灰 223 kg、炭粉 57 kg、螢石 25 kg

<sup>16)</sup> 北辰電機製作所光學高温計説明書 1935

<sup>17)</sup> 龜山直人: J. Faculty Eng. Tokyo Imp. Univ. 13, 73~102, 1923 (前掲)

<sup>18)</sup> 龜山直人: 工業化學雜誌 第24編 p. 26 大正10年 (前掲)

を使用し、それ迄に投入した造滓原料は殆んど同量であつたと云つて差支へない。

然るに、兩者の滓に於て第8實驗は  $N_2$  0.146% 第9實驗は 0.045%にして第8實驗は第9實驗の3倍以上になつてゐる。

又第27表を見るに、全装入量に於て第9實驗が第8實驗に比して多量なる爲に使用せし全電力が少しく多くなつてゐるのが知られる。尙酸化期に使用した赤鐵鑛量は第9實驗が第8實驗の3倍になつてゐるが、この理由は熔落の鋼浴のC量に於て第9實驗が第8實驗よりも大であつたこと並に鋼浴の量が多量であつた爲であるが、この多量の赤鐵鑛の使用が第9實驗の鋼浴の温度を第8實驗より高める原因になつたのである。

要するに第8實驗の滓の  $N_2$  量が平均して第9實驗よりも大である原因は前者の鋼浴の温度が後者に比して低かつたことにありと云はねばならない。

第 26 表

第 8 實驗				第 9 實驗			
投入時刻	造滓原料			投入時刻	造滓原料		
	炭粉 kg	石灰 kg	螢石 kg		炭粉 kg	石灰 kg	螢石 kg
滓出後	—	—	—	滓出後	—	—	—
I 4°10'	45	195	23	I 4°55'	—	150	25
II 5°15'	15	15	—	II 5°12'	50	50	—
III 6°10'	5	15	—	III 5°43'	7	23	—
IV 6°40'	7	8	—	IV 6°23'	—	10	—
V 8°00'	8	27	—	V 6°40'	8	27	—
VI 8°32'	7	8	—	VI 7°25'	5	35	—
VII 8°40'	銑鐵	108 kg	—	VII 8°00'	5	25	—
VIII 8°50'	—	3	—	VIII 8°38'	10	40	—
合計	87	271	23	IX 9°43'	銑鐵	116 kg	—
				X 10°05'	5	—	—
				合計	90	360	25

第 27 表

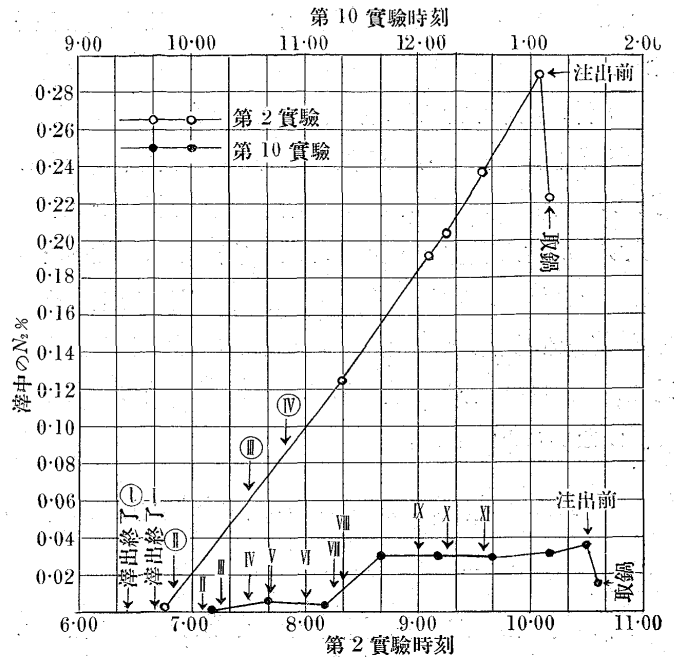
	熔落の鋼浴 C%	滓出直前の鋼浴 C%	酸化期に使用せし赤鐵鑛 kg	熔解並に酸化期に使用せし電力 kw	還元期に使用せし電力 kw	全装入量 kg
第8實驗	0.154	0.075	20	5,070	3,690	7,610
第9實驗	0.187	0.075	60	4,740	4,260	8,640

備考：装入鐵屑 第8實驗 7,300 kg 第9實驗 8,200 kg

以上の2實驗は、特に第9實驗の鋼浴の温度を第8實驗よりも上昇せしめる手段を採つた譯ではないが、次に述ぶる第10實驗は30吨電氣爐に就き、第2實驗の場合よりも特に鋼浴の温度を上昇せしめて、その窒化物の量を測定したものである。即ち熔落のC量を増加し酸化期に2倍以上の赤鐵鑛を使用し、電力も亦増加せしめた(第29表)

その兩者の滓中の  $N_2$  量に就ては第11圖に比較し、窒化物生成に關係ある造滓原料及びその投入時刻に就ては第28表に掲げる。

第 11 圖 鋼滓中の窒素量と鋼浴の温度との關係



第 28 表

投入時刻	造滓原料			投入時刻	造滓原料		
	炭粉 kg	石灰 kg	螢石 kg		炭粉 kg	石灰 kg	螢石 kg
滓出後	—	—	—	滓出後	—	—	—
I 6°25'	50	500	130	I 9°40'	—	300	50
II 6°50'	300	—	—	II 10°05'	—	—	40
III 7°30'	100	—	—	III 10°15'	125	125	40
IV 7°50'	80	100	—	IV 10°30'	—	—	20
合計	530	600	130	V 10°40'	10	10	15
				VI 11°00'	—	—	10
				VII 11°15'	15	15	20
				VIII 11°20'	15	15	—
				IX 12°00'	10	25	—
				X 12°15'	—	70	—
				XI 12°35'	10	70	—
				合計	185	630	195

第 29 表

	熔落の鋼浴 C%	滓出直前の鋼浴 C%	酸化期に使用せし赤鐵鑛 kg	熔解並に酸化期に使用せし電力 kw	還元期に使用せし電力 kw	全装入量 kg
第2實驗	0.16	0.10	150	16,100	9,900	30,784
第10實驗	0.279	0.137	350	22,950	6,600	32,484

第11圖及び第28表に明かな如く、第2實驗と第10實驗にては石灰の使用量は殆んど等く、炭粉使用量は第10實驗が第2實驗の1/3になつてゐる。然るにその  $N_2$  %に於ては注出直前の滓に就き、第10實驗は第2實驗の1/9に過ぎない。尙プラニメーターにて第11圖に就き滓出後より注出直前迄の  $N_2$  の曲線と時刻を示す横軸とが作る面積を測定し、その比を求めても矢張り第10實驗は第2實驗の1/7に過ぎない。

## IX. 總 括

以上述べ來りし所を要約すれば次の如くである。

- 1) 弧光式鹽基性電氣爐鋼の  $N_2$  含有量高きは電極のアーキに依りて活性化された  $N_2$  が直接に鋼浴に這入るのでなくして弧光式鹽基性電氣爐獨特の操業法たるカーバイドスラグ法の爲に滓中に窒化物を生じ、その窒化物と鋼浴との反應に依て間接に滲入するものであつて、電極のアーキに依て爐中の  $N_2$  が活性化されることに依るものではない。
- 2) 滓中の窒化物に就て考究し、その大部分は  $CaCN_2$  なりと結論した。
- 3) 滓中の  $CaCN_2$  は  $CaC_2$  よりも高温に於て  $O_2$  及び  $CO$  に対して安定である。
- 4) 高温に於ける昇華の現象は  $CaCN_2$  が  $CaC_2$  に比して著しく大である。
- 5) 然し、鋼浴の温度を上昇せしめることに依て  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  の消滅する量を比較するに  $CaCN_2$  が  $CaC_2$  よりも大である。
- 6) 滓中の  $CaCN_2$  の生成速度は  $CaC_2$  の生成速度に劣る。
- 7) 爐の中央に於ては側壁に近き部分よりも  $CaC_2$  の量は著しく大であるが  $CaCN_2$  の量に就ては兩者大なる差異がない。依つて  $CaC_2/CaCN_2$  の値は爐の中央より遠ざかるに従つて小となる。
- 8) 鋼浴の温度を一定にし、且つ爐中に浸入する空氣の量を同様にすることが可能であるならば、滓出後より注出直前迄の  $CaC_2$  の平均量は  $CaCN_2$  の平均量の函数であると推定する。
- 9) 滓中の  $CaC_2/CaCN_2$  の最小の値は 15 熔解の 92 の滓試料に就き分析の結果に依れば 0.66 であつた。
- 10) 依て、滓中の化合炭素は一般に  $CaC_2$  を形成するものとされてゐるが、著者は之れを  $CaC_2$  と  $CaCN_2$  の 2 つに別ける必要があることを主唱するものである。
- 11) 還元期に於て、石灰及び炭粉の投入は  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  の生成を來すが  $CaC_2$  量が最大に達する迄は  $CaC_2/CaCN_2$  の値は次第に大となり、其後石灰及び炭粉の投入なければ  $CaC_2$  は  $CO$  及び  $O_2$  の爲に次第に破壊されて減少するが、その際には  $CaC_2/CaCN_2$  の値は次第に小となるものである。

以上 3)~11) は滓中の  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  の性質の相違に關するものであるが、次に弧光式電氣爐にて  $N_2$  含有量少き鋼を作る方法、並に滓及び鋼浴中の  $N_2$  に主眼を置きたる鹽基性電氣爐操業法に關するものを述べんとす。

12) 滓中に  $CaCN_2$  の生ぜざる如き操業を行ふ所の弧光式酸性電氣爐の製品には  $N_2$  含有量低き筈である。但し使用スクラップに  $N_2$  含有量多き場合及び多量の銑鐵を使用して短時間に熔解精鍊を終了する時にはその鋼塊に  $N_2$  含有量多きことは勿論である。一般に銑鐵中の  $N_2$  含有量が平爐鋼よりも高きことに關しては別に報告する積である。

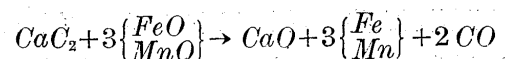
13) 弧光式鹽基性電氣爐にても、装入原料に  $N_2$  含有量低きものを選び、且つ滓中に  $CaCN_2$  の生じ難き操業法を採れば即ち White lime slag 法を採れば平爐鋼と  $N_2$  含有量に於て大差なきこととなる筈である。

14) 然し、カーバイドスラグ法を採り  $CaC_2$  に依る脱酸を出來得る限り完全にし、且つ鋼塊の  $N_2$  含有量可成的の少くなさんとするには如何にすべきか。

即ちまづ第 1 に充分に爐中温度を上昇せしめることに依り、滓中の窒化物を減少せしめると共に滓の粘性を減少せしめること。第 2 に充分なる攪拌に依つて  $CaC_2$  と鋼浴との反應を注出直前迄に出來得る限り完了せしめること。第 3 に注出前の滓中に尙多量の  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  が存在するならば石灰石 ( $CaCO_3$ ) を投入するか或は空氣を吹き込むかの適宜の手段に依り  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  を破壊し取鍋中に於て熔鋼に  $N_2$  及び  $CO$  の増加することを防止しなければならない。尙 30 噸の如き大型電氣爐に於ては日本人の體力の點より考へて機械的攪拌器の使用を提唱する。

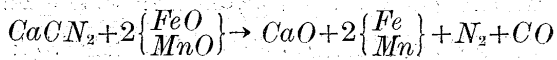
15) 取鍋の滓中の遊離炭素が注出直前に比して著しく大なることは、取鍋の熔鋼中の  $N_2$  が注出直前に比して著しく大なることと共に注出の際  $CaC_2$  及び  $CaCN_2$  に富みたる active な滓と熔鋼との間に著しい、反應を生じたことを意味し、かゝる操業は Sound ingot を作る道でないと思ふ。

16)  $CaCN_2$  と鋼浴との反應は  $CaC_2$  と鋼浴との反應と相關不離の關係にある筈であるが、この兩反應の差異は後者の反應が



にして還元期の滓中には一般に  $FeO$ ,  $MnO$  は少量にして

爐中は reducing atmosphere であるから、この反應は殆んど不可逆的である。然るに



なる反應に依る鋼浴中の窒素の増加は一方鋼浴中よりの絶えざる  $\text{N}_2$  の放出があると考へられるから、鋼浴中の  $\text{N}_2$  の増加の程度から  $\text{CaC}_2$  に依る脱酸の程度を量的に察知することは不可能である。

17) 然し、他の條件が同様であれば  $\text{N}_2$  の鋼浴中よりの放出は恐らく熔鋼の成分に關係を有し、且つ温度及び時間の函數であると考へられるから、熔鋼の成分、温度及び

操業時間が等しければ、鋼浴中の  $\text{N}_2$  の増加する程度が大なる程  $\text{CaC}_2$  に依る脱酸が完全であると云ひ得る。

18) 同様な條件の下に操業を行ふ場合には、滓中の  $\text{CaCN}_2$  の平均量の多少から鋼浴の温度を推定し得る。即ち  $\text{CaCN}_2$  の平均量大なる場合は、小なる場合よりも、鋼浴の温度低しと云ひ得る。

終りに臨み、本研究は西津、近藤、兩造兵中佐の御監督の下に施行したるものにして、偏に、その御好意と御鞭撻の賜である。尙、終始、窒素分析に従事し、勤勉、誠實良き助力者であつた熊野照次君始め、著者の爲に勞力を呈供せられた多くの人々に深謝する次第である。

## 滲炭用ニッケルクロム鋼鋼塊の研究

(日本鐵鋼協會第 14 回講演大會講演)

錦 織 清 治\*

### A STUDY OF THE CASE HARDENING NICKEL-CHROMIUM STEEL INGOTS.

By Seiji Nishigori.

SYNOPSIS:—The study was carried out on the four kinds of case hardening nickel-chromium steels having following compositions;

Specimen No.	Weight of Ingot	Chemical Composition							Remarks
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	
A	850 kg	0.13	0.15	0.37	0.010	0.003	4.18	0.89	Electric Furnace
B	150 "	0.15	0.17	0.48	0.022	0.004	3.37	1.00	"
C	150 "	0.18	0.27	0.48	0.014	0.007	3.30	1.04	"
D	150 "	0.14	0.13	0.39	0.013	0.015	3.53	1.15	Induction Furnace

A and B were broken down by wedge in the plain having center axis, and fractures were examined. C and D were polished in the plain having center axis, and macrostructures, sulphurprints were taken. Above all non-metallic inclusions in them were carefully examined by means of microscope.

### I. 緒 言

鋼材の地疵は製造者、使用者共に頭を悩ます問題である現在の技術を以てすれば化學組成を所定の規格に合格せしむる事は著しく困難な仕事ではない。

航空機用鋼材又は重要な機械部品にては化學組成、機械的諸性質が所定の規格に合格しても所謂地疵によつて廢器となる場合が多い。地疵は多く火造、調質後機械加工の工程中又は最後の仕上げ加工後に發見せられ、加工費の損失工程の混亂等材料其物の損失以外に著大なる損失を蒙る。

地疵の發生原因は實に數多で、其出現の場所又は様子も

亦多様である。鎔解、精鍊の缺陷に起因すると考へられるものもあれば、造塊中偶發的事象によつて出來たもの又は鍛造、壓延、調質、グラインディング等によつて發生せりと考へられるもの等實に其種類は多種多様である。

鋼種によつても亦地疵の外観は異り、其成因も異るものと考へられる。特殊鋼の所謂白點 (Flake) は強靱鋼、高炭素クロム鋼等に現はれる地疵で、古くから多數の工場又は研究者によつて研究せられて居るが、未だ其成因、防止法共に完全に知られて居ない。滲炭用ニッケルクロム鋼鋼材に現れる地疵は所謂白點とは別種のもので、形も小さく、其外観も著しく異つて居る。工場に於ては各鎔解毎に試験鋼塊を採り、鍛造後充分焼鈍し、最も靱性に富む状態で切

\* 東北帝國大學