

# Ledebur 氏鐵鋼中酸素定量法に及ぼす珪素、マンガン、 ニッケル及クロムの影響に就て

(日本鐵鋼協會第 15 回講演大會講演)

澤 村 宏\*  
茂 又 弘 徳\*\*

By Hiroshi Sawamura and Hironori Momota

**SYNOPSIS:**—Experimental equipment, similar to that adopted by Petersen (Archiv. Eisenhüttenw. III, 1930, 459) but somewhat modified, was used for this investigation. The sample was a cylindrical block having about 10g. As alloying metal, tin or gold was used. The reduction temperature and the temperature of the nickel-thoria catalyst was kept at 1,200°C and 250°C respectively. The blank value to be reduced from the observed value obtained in the usual analysis was determined as follows:

In the first weighing tube, 0.074 mg per hour at 1,250°C.

In the second weighing tube, 0.080 mg " 250°C.

Armco iron was first accurately analysed for its oxygen to be used as the standard sample for the following experiments. Silicon, manganese, nickel and chromium in the state of metal or ferro-alloy were then melted together with the standard sample. From the results of this investigation, it was confirmed that nickel has no influence on the results of the Ledebur method adopted here. It was also found that the complete reduction of the deoxidation products such as  $SiO_2$ ,  $MnO$  or  $Cr_2O_3$  by hydrogen in this process is not impossible, although it requires a very prolonged time. This phenomenon was simply explained theoretically.

## 緒 言

現在鐵鋼中に含有せられる酸素の定量に就ては種々の方法が知られて居るが、鐵鋼中に含有せられる全酸素を定量するには真空熔融法、 $FeO$  の状態にて存在する酸素を定量するには Ledebur 法が最も適當して居る様に考へられるのである。併し真空熔融法、Ledebur 法何れも未だ完全な域迄到達して居ない事は勿論である。今日最も信頼するに足る研究者、例へば Petersen<sup>1)</sup> 及 Larsen and Brower<sup>2)</sup> の實驗結果によると同一の試料を真空熔融法によつて定量して得た酸素量は Ledebur 法によつて定量して得た酸素量よりも低いのである。これは理論上了解出来ない事實であつて一に兩定量方法又は其何れかに缺陷の存在する事を示すものである。何れかと云へば Ledebur 法は古くより知られて居るだけあつて此方法の適應性乃至正確さに関しては從來幾多の研究<sup>3)</sup> が行はれて居る。此等の

研究結果によると前述の如く鐵鋼中に含有せられる  $FeO$  の状態の酸素は他の不純物さえ同時に含有されて居なければ此方法によつて完全或は大部分定量され得る事は確である。而して鐵鋼の諸性質に對して  $FeO$  の状態にて含有せられる酸素が極めて重大なる關係を有して居るので、此状態に於ける酸素のみを定量する方法のみでも確立されるれば鐵鋼中に含有せられる酸素定量の目的の過半を達すと云つても差支ないと思ふ。此問題の解決には鐵鋼中に含有されたる種々の元素が此方法に如何に影響を與ふるかを確むる事が何よりも必要である。普通の炭素鋼中に含有される酸素以外の不純物は  $C$ ,  $Si$ ,  $Mn$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $Cu$ ,  $N_2$  及  $H_2$  であるが特殊鋼になると特に加へたる元素の影響が問題となるのである。不純物を單に元素として並べると大體以上の如くであるが併し此等の元素は鐵鋼中に於ては實際は單體として存在して居る場合は尠く、或は鐵と固溶體として或は種々雜多なる化合物として存在する。故に本問題の研究に當つては此點を考慮して適當なる研究方法を探る事が必要である。

以上諸元素の内炭素の影響は極めて重要である。酸素を含む鋼を水素氣流中で加熱すると、鋼中に含有されたる酸素の一部は  $H_2O$  となるが一部は  $CO$  及  $CO_2$  となる。此

\* 京都帝國大學教授      \*\* 吳海軍工廠製鋼部

<sup>1)</sup> Archiv. Eisenhüttenw. 3 (1930) 459.

<sup>2)</sup> Ir. St. Div. (A. I. M. E.) (1932) 196.

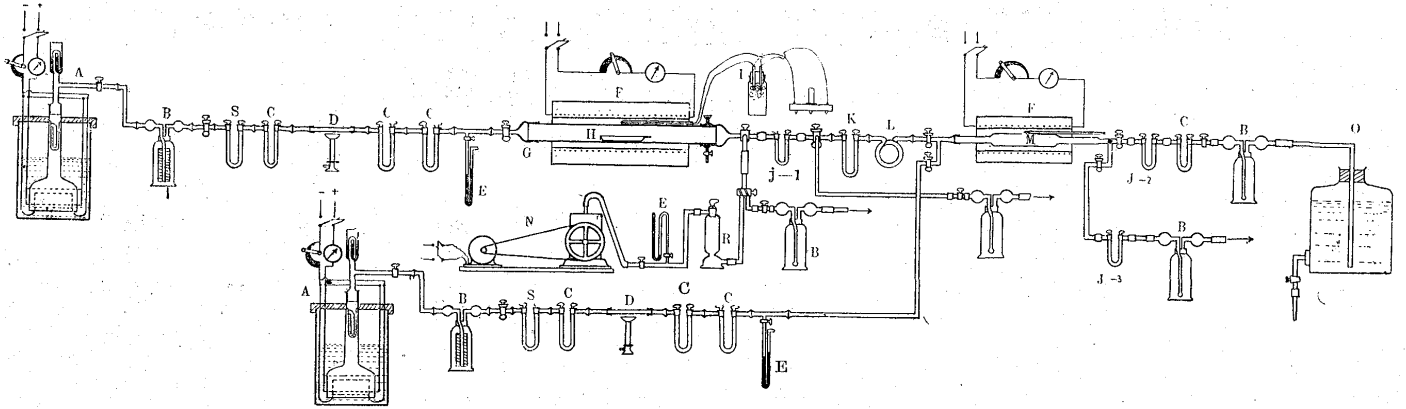
<sup>3)</sup> Special Rept. No. 9 (Ir. St. Inst.) 91.

Brower, Larsen and Shenk: Ir. St. Div. (A. I. M. E.) (1934) 61.

井上: Mem. Coll. Engg., Kyusyu Imp. Univ. 5 (1928) 1.

的場: 鐵と鋼, 20 (1934) 837.

第 1 圖



- |                     |                     |  |                            |
|---------------------|---------------------|--|----------------------------|
| A: $H_2$ -generator | E: Monometer        | I: Pyrometer                           | L: Glass coil              |
| B: Conc. $SO_4H_2$  | F: Electric furnace | J-1: First weighing tube ( $P_2O_5$ )  | M: Catalyst ( $Ni-ThO_2$ ) |
| C: $P_2O_5$         | G: Reduction tube   | J-2: Second weighing tube ( $P_2O_5$ ) | N: Vacuum pump             |
| D: Pd-asbestos      | H: Boat             | K: $SH_2$ -absorber $SO_4Cu$           | O: Aspirator               |
|                     |                     |  | S: Soda lime               |

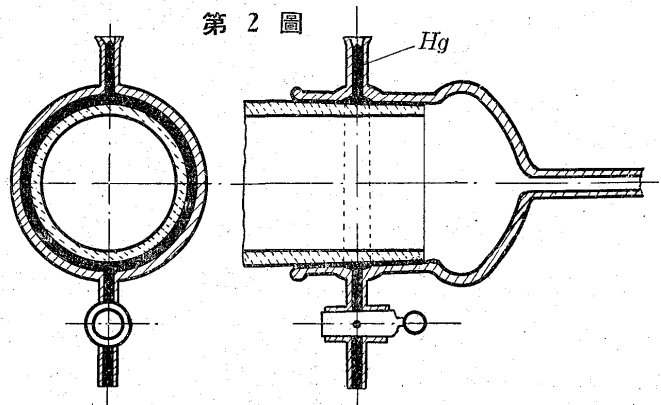
CO 及  $CO_2$  となりたる酸素を捕へなければならない。一派の學者<sup>1)</sup>は  $I_2O_5$  の利用により又 Petersen<sup>2)</sup> 及 Larsen 等<sup>3)</sup>は ( $Ni+ThO_2$ ) よりなる接觸劑を用ひて其目的を達して居る。即ち今日では分析技術上では相當困難ではあるが理論的には炭素の影響を除く事が出来るのである。其他の元素の影響に関しては例へば Thanheiser u. Müller<sup>4)</sup>は Si 及 Mn の影響、Bardenheuer u. Müller<sup>5)</sup>は P, S 及  $N_2$  の影響、Brower, Larsen and Shenk<sup>6)</sup>は窒素の影響に就て實驗を行つて居るが、其研究方法に於て其結果に於て未だ吾人を満足せしむるに足らないのである。因つて著者は Ledebur 法に及ぼす炭素以外の元素の影響に就て研究を始めた次第であるが本報文に於ては諸元素中特に重要と考へられる Si, Mn, Ni 及 Cr の影響に就て行つた實驗結果を報告しやうと思ふ。

定 量 装 置

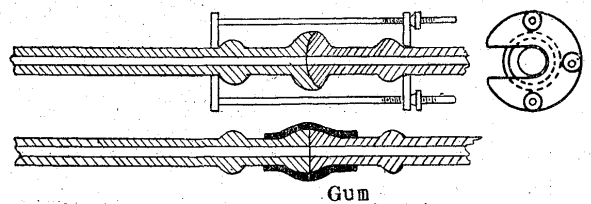
本研究に於て採用した定量方法は著者が今日最も信頼し得るものと考へた Petersen の方法であつて、其装置も同氏の装置を基礎として造つたもので其大要を示すと第 1 圖の如くである。圖中還元管 G は直径 27 mm, 長さ 700 mm

で獨逸の Staatliche Porzellan-Manufactur Berlin で“K-Masse”と云ふ名稱の下に販賣せられて居る硬質磁性管である。其兩端は磨り合せで硝子製カップに連結されて居るが、還元管内に試料装入の度毎に開閉の必要ある右端の連結には第 2 圖に示す如く特に水銀を以て封じ嚴に

第 2 圖



第 3 圖



氣密を保つ様に注意してある。尙側路を除く全装置は第 3 圖に示す方法を以て直接磨り合せによつて連結され、瓦斯がゴム管に接觸するのを絶対に避けた。而して還元管の次の第 1 側路は還元管内に装置せる試料表面上の酸化物を還元して此際生じたる水分を装置外に排出する爲、及還元管内の空氣及水分を真空ポンプを以て装置外に排除する目的を以つて置き、又第 2 側路は第 1 秤量管 J-1 を装置に取り付けたる際、J-1 の側管内に微量ながらも存在せる空氣を装置外に排除する目的で置きたるもので、これによつて

1) Oberhoffer, Piwowarsky, Pfeifer-Schietzl u. Stein: St. E. 31 (1924) 113.  
 Kjerrman and Jordan: Bureau of Standard (1928) p. 701.  
 Czermark u. Eichenthurn: Arch. Eisenhüttenw. 6 (1932) 145.  
 的場: 前出。  
 2) Petersen: 前出。  
 3) Larsen and Brower: Ir. St. Div. (A. I. M. E.) (1932) 196.  
 Brower, Larsen and Shenk: 前出。  
 4) Mit. K-W-I Eisenforsch. 9 (1927) 211.  
 5) Arch. Eisenhüttenw., (1928) 707.  
 6) 前出。

此微量の空氣が接觸劑を酸化する事を防ぐのである。第 3 及第 4 側路は還元劑の還元及冷却等の爲に置いてある。

**接觸劑及硫化水素吸収劑** 接觸劑 M は 10% の  $ThO_2$  を含む  $Ni$  で pyrex 製管内に入れてある。接觸劑及硫化水素吸収劑の製法は全く Petersen<sup>1)</sup> 及 Larsen and Brower<sup>2)</sup> 氏に従つたので其説明は省略する。

**試料** 試料は常に 1 回の定量に對し直徑約 10 mm, 長さ約 17 mm の形のもの 1 個づゝ使用する事とした。此試料の重量は約 10 g である。使用前 No. 2 研磨紙で其表面を磨いた。

**合金用劑** 一般に電解錫を用ひた。勿論使用前水素氣流中に於て 1,200°C にて 2 時間加熱し、之が含む酸素を充分除いたのである。其使用量は試料 1 に對し 1 の割合。然しクロムの影響に就て實驗を行つた場合には錫の代りに金を用ひざるを得なかつた。此場合にも金を其使用前錫の場合と全く同一方法を以て處理した事は勿論である。

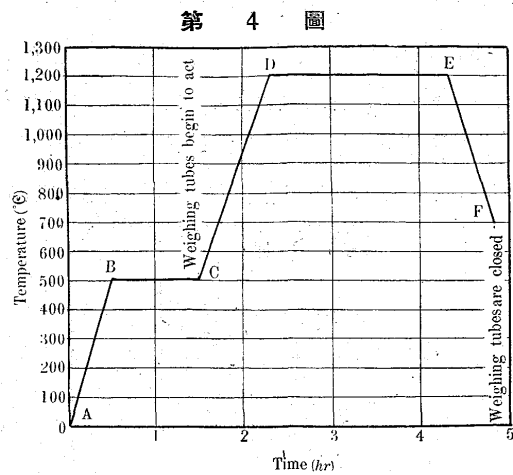
**還元温度及接觸劑の温度** Preace<sup>3)</sup> によれば錫 50% を含む鐵-錫合金は 1,100°C に於て全く熔融状態にある。本實驗に於ては 1,200°C に於て還元を行ふ事とした。

接觸劑の温度は Petersen 及 Larsen and Brower の例に倣ひ 250°C を保つ事とした。

### 装置取扱方法

先づ全装置を水素を以て満したる後同量の試料及合金劑を入れたるポートを還元管内に裝入する。次に第 1 側路を通じ還元管内の空氣及水分を排除して水銀柱 1 mm 以下の真空となしたる後徐々に水素を還元管内に送りて満す。同様の操作を 5 回繰り返したる後真空ポンプとの連絡を斷ち全装置に水素を一定速度を以て送る。約 30 分後第 1 及第 2 秤量管の重量を測定し之を再び装置内に接續し同時に第 2 側路を開放して第 1 秤量管に更に約 30 分間水素を通じて其側管に存在した微量の空氣を装置外に排除する。次に第 2 側路を閉ぢ、第 1 側路を開放して同時に水素を通じつゝ還元爐の温度を上昇せしめる。先づ還元爐の温度を 500°C に 1 時間保持し、此際通じたる瓦斯はすべて第 1 側路を通じて大氣中に放出せしめる。次に第 1 側路を閉ぢ同時に水素を通じつゝ還元管の温度を 1,200°C 迄上昇せしめ、同温度を所要の時間保持せる後還元爐の電流を斷ちて之を冷却せしむ。30 分後秤量管を装置より取り外し其

重量を測定するのである。第 4 圖は 1 回の實際操作に於



て還元爐の温度と時間との關係を示す 1 例である。水素發送量は約 40 cc/min, 又其還元爐内に於ける壓力は常に大氣壓より

少しく大なる様調節した。

尙秤量管の重量測定には感度 0.02 mg の微量天秤を用ひた。何れの場合に於ても秤量管は完全に水素を以て満し、乾燥器に 15 分間置きたる後天秤に吊し、常に 3 分後の讀みを測定する事とした。

### 豫備實驗

以下述べる豫備實驗は何れも試料定量の場合と全く同一條件の下で行つたものである。

**還元管に對する白値** 還元管のみの 1,200°C に於て 1 時間加熱の場合に於ける白値は極めて小で天秤の感度以下である。

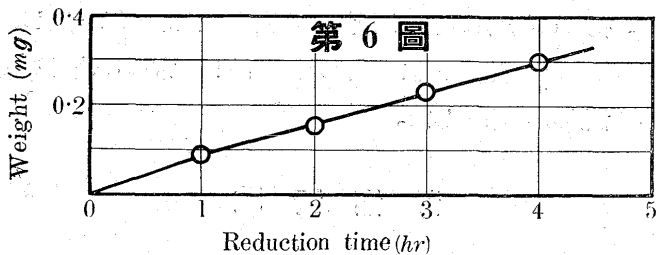
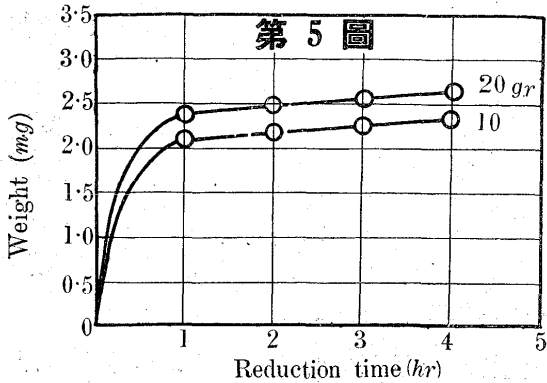
**ポートに對する白値** 次の種類のポートに就て其白値を求めた。(1) 釉藥を施さざる多孔質磁性ポート (2) 釉藥を施さざる緻密質磁性ポート (3) 釉藥を施したる緻密質磁性ポート (4) マグネシヤ、ポート (5) 獨逸 Siemens-Schuckert 會社製 “Sinterkorund” ポート ( $Al_2O_3 = 99.8\%$ )。此等の内前 3 者の白値は極めて大で問題にならない。マグネシヤ、ポートの白値は約 0.05 mg/hr at 1,200°C で相等小である。併し極めて多孔質で實驗後試料が之に固着するので此ポートは本實驗方法には適しないのである。最後の “Sinterkorund” ポートの白値は平均約 0.015 mg/hr at 1,200°C で極めて小である。相等高價ではあるが質極めて堅緻で實驗後試料が之に固着する事なく永久に使用出来るのである。故に本研究に於ては専ら “Sinterkorund” ポートを採用する事とした。

**合金劑に對する白値** 市販の電解錫を先づ黒鉛坩堝にて熔融し、之を金型に鑄造して直徑 10 mm, 長さ 100 mm

1) 2) 前出。

3) Jl. Ir. St. Inst. (1931) No. II, 41.

の棒を造り、之に就て之が含有する酸素を充分に取除くに必要なる條件を決定する事にした。即ち之を“Sinterkorund”ポートに入れ、鐵鋼試料の酸素定量装置を用ひ、還元管の温度を 1,200°C に保ち、粗錫より還元されて出づる酸素を一定時間毎に連続的に測定した。水素發送量は矢張り約 40 cc/min であつた。實驗結果は第 5 圖の如くであ



る。圖で見る如く粗錫が含む酸素は還元管の温度が 1,200°C に達してから後 2 時間以内に全部還元排除されると考へて差支ない。其後に於ける重量増加の割合は極めて小で試料の重量の如何に關せず平均 0.074 mg/hr at 1,200°C である。従つて前述の如く粗錫を合金劑として使用前必ず水素氣流中 1,200°C に於て 2 時間加熱する事にしたのである。

**酸素を含有せざる鐵-錫合金に對する白値** 先づ Armco 鐵 10g 及精製錫 10g を“Sinterkorund”ポートに入れ、水素氣流中 1,200°C に於て 8 時間加熱して合金内の酸素を完全に還元排除したる後之に就て錫に就て行つたと同様の方法を以て其白値を決定する事とした。實驗結果は第 6 圖の如くである。即ち此合金の白値は平均 0.074 mg/hr at 1,200°C である。

**接觸劑の白値** 試料定量の場合と同一條件の下で實驗を行つたのであるが第 2 秤量管の重量増加の割合即ち接觸劑の白値は平均 0.08 mg/hr at 1,200°C であつた。

以上各種白値に關する實驗の結果より結局鐵鋼試料の定量に於て考慮に入れるべき白値を次の如くに決定した。

第 1 秤量管……0.074 mg/hr at 1,200°C

第 2 秤量管……0.080 mg/hr at 1,250°C

**接觸劑の活力** Larsen and Brower<sup>1)</sup>の方法に従つて本實驗に用ひた接觸劑の活力に就いて試験した。即ち約 0.05g の純  $CO_3Ca$  を採り、之れを還元管内にて水素氣流中 1,200°C 迄徐々に加熱し、還元管内に生じたる  $CO$  及  $CO_2$  と水素との反應生成物を接觸劑に導いたのである。斯る實驗を數回行つたのであるが其結果の極端なる 2 例を擧ぐれば第 1 表の如く、要するに本實驗に用ひた接觸劑の活力は頗る満足すべきものである事を確めた。

第 1 表

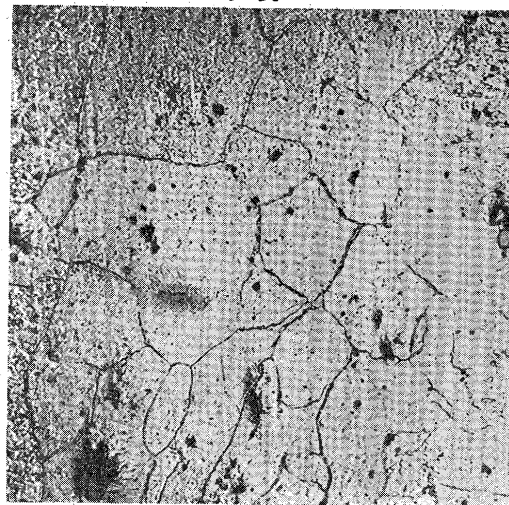
	1	2
$CO_3Ca$ の重量 (g)	0.0501	0.0503
第 1 秤量管に於ける $H_2O$ 量 (mg)	7.4	7.3
第 2 秤量管に於ける $H_2O$ 量 (mg)	11.9	11.2
全 $H_2O$ 量 (mg)	19.3	18.5
白 値 (mg)	0.4	0.4
眞 $H_2O$ 量 (mg)	18.9	18.1
理論的 $H_2O$ 量 (mg)	18.0	18.0

### Armco 鐵の酸素定量

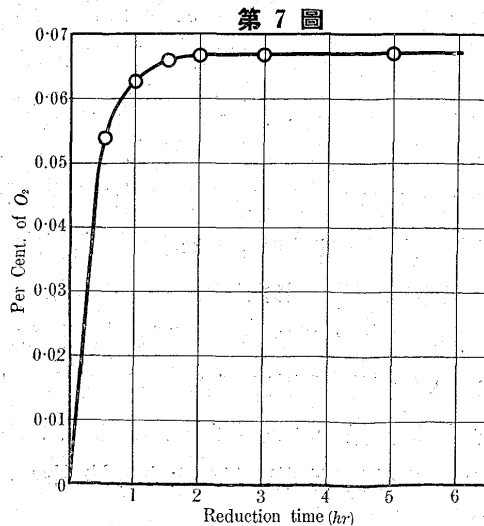
以下述ぶる實驗に於ては Armco 鐵を標準試料として用

寫眞 1

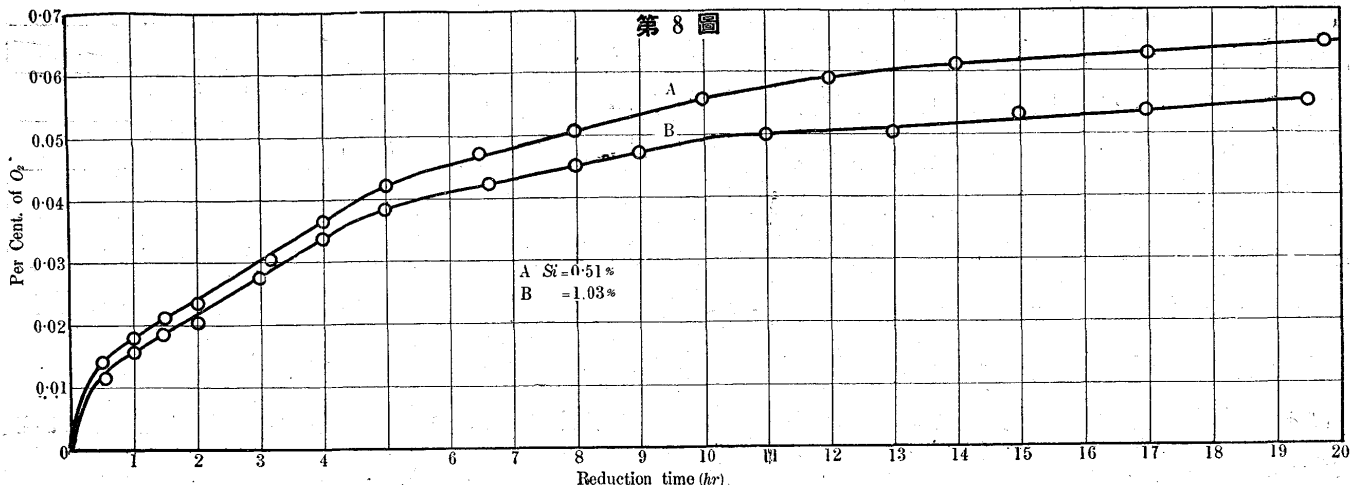
×150



ひた。之は直径 25 mm の丸棒で、之れより前述の寸法の試料に仕上げ分析に供したのである。其成分は第 2 表の如く不純物は極めて尠く而も其一部分は寫眞 1 に示す如く夾雜物として存在して居る。數回分析を繰り返したが常に同一結果を得た。其一例を擧ぐれば第 7



1) 前出。



第 2 表

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.016 %	0.030 %	0.040 %	0.003 %	0.011 %	0.035 %

圖の如くである。圖に於て横軸は還元管の溫度が1,200°Cに達して後の時間(第4圖D以後の時間)、縦軸は試料より求められたる酸素量を試料に對する%を以て表はしてある。

此實驗の結果から Armco 鐵が含有する全酸素は 1,200°C の還元溫度に於て 2 時間内に求められる。而して其量は 0.067% である事が確められた。

### 珪素の影響

Armco 鐵の標準試料に小孔を穿ち、其内に Si を入れたるものを試料として定量した。以下述ぶる他の元素の影響に關する實驗方法もこれと同様である。此實驗に於ては先づ豫め鑄鐵より作りたる純珪酸の状態にて Si を標準試料に加へたのであるが、實驗の結果は標準試料のみの實驗結果と何等變りがなかつた。次に 99.2% Si の珪素鐵を加へて實驗を行つた。Si 添加量は第3表の如くである。

第 3 表

標準試料 (g)	精製 Sn (g)	珪素鐵 (g)	Si 添加量 (標準試料に對する%)
11.0961	11.1007	0.0564	0.51
10.3421	10.3394	0.1072	1.03

實驗結果は第8圖の如くである。即ち試料の酸素の還元速度は最初の 1~2 時間迄は相當大であるがそれ以後は時間の経過と共に次第に小となる。従つて試料の全酸素を定量するには非常なる長時間を要する事となるのである。即ち A 試料では約 20 時間を必要とし、又 Si 量更に多き B 試料では更に長時間が必要である。然しながら時間さへかければ試料の全酸素を定量する事は不可能でないのは注目する事實である。

### マンガンの影響

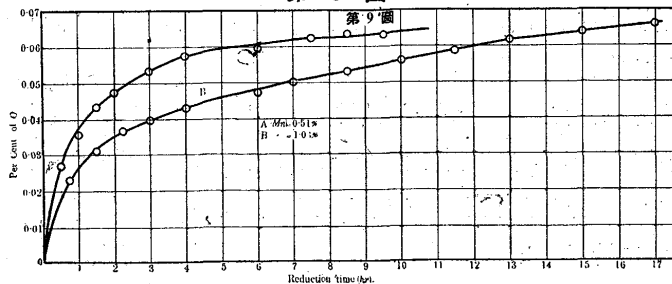
先づ金屬マンガ (Fe=1.55%) と精製錫とを水素氣流中 1,200°C に於て熔融して 20% Mn を含む Mn-Sn 合金を作り之を標準試料に加へて定量を行つた。此合金の熔融點は約 750°C である。Mn 添加量は第4表に示す如くである。

第 4 表

標準試料 (g)	合金		Sn		Mn 添加量 (標準試料に對する%)
	全量 (g)	合金中 Mn (g)	合金中 Sn (g)	合金より全量 (g)	
11.7499	0.2952	0.0590	0.2362	0.2362	0.50
11.5211	0.5795	0.1159	0.4636	0.4636	1.00

實驗結果は第9圖の如くである。即ち試料が Mn を含むと其全酸素を定量するに長時間を必要とする様になるが

第 9 圖



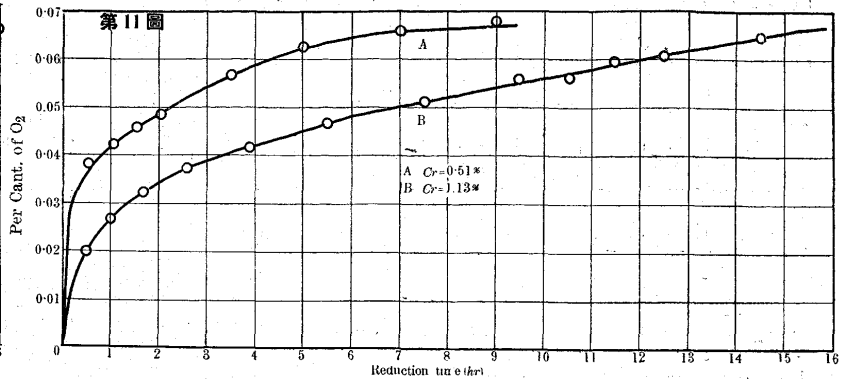
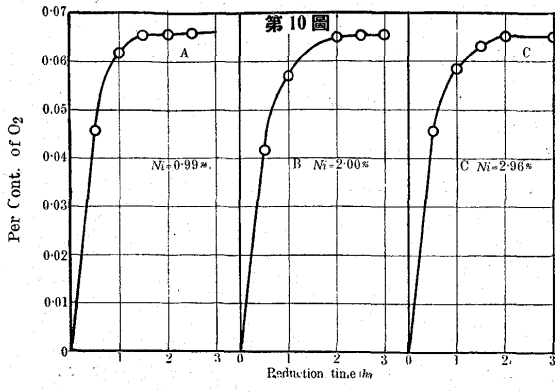
之に關する Mn の影響は珪素程著しくはない。

### ニッケルの影響

先づ Mond ニッケルと精製錫を水素氣流中 1,200°C に於て溶解して 20% Ni を含む Ni-Sn 合金を作りて添加劑として用ひた。此合金は 1,000°C に於て完全なる熔融

第 5 表

標準試料 (g)	合金		Sn		Ni 添加量 (標準試料に對する%)
	全量 (g)	合金中 Ni (g)	合金中 Sn (g)	合金より全量 (g)	
12.3008	0.6015	0.1228	0.4787	0.4787	0.99
11.7723	1.1769	0.2405	0.9369	0.9369	2.00
12.0150	1.7892	0.3661	1.4231	1.4231	2.96



状態にある。Ni 添加量は第5表の如くである。

實驗結果は第 10 圖の如くである。即ち標準試料の全酸素還元時間に對しては Ni は殆んど何等の影響も與へない。これ Ni が酸素に對する化學親和力が鐵が酸素に對するよりも小なるが爲當然の歸結と考へられるのである。

クロムの影響

Cr は本實驗に於ける還元溫度即ち 1,200°C に於て Sn と熔け合はない。Cr-Fe 合金も又 1,200°C に於ては熔融しない。故に此場合には Sn を合金劑として使用する事が出来ない。著者は Sn の代りに金を合金劑として採用する事とした。これは(1) Fe 又は Au と Cr とを以て 1,200°C 以下の溫度に於て熔け合ふ合金を容易に作り得る事(2) 酸素が Au に對する化學親和力は Fe に對するより遙に小なる事(3) Au の蒸氣壓は 1,200°C に於ても小で Au を水素氣流中で熔融するも蒸氣量は無視し得る程度である等の理由に因るのである。

豫備實驗として先づ標準試料 1 に對し Sn の代りに精製金 4 を加へて其全酸素を定量せるに試料に Sn を加へて定量せる場合と全く同一の結果が得られた。

次に精製金とクロム鐵 (Fe=36.4%, Si=0.8%, C<0.1%) を水素氣流中 1,200°C に於て熔融して次の成分の合金を作り添加劑とした。

Au=89.15%, Cr=6.84%, Fe=4.01%, Si=0.09%  
Cr 添加量は第 6 表の如くである。

第 6 表

標準試料	合金					Au		Cr 添加量 (標準試料に對する%)
	全量 (g)	合金中 Au (g)	合金中 Cr (g)	合金中 Fe (g)	合金中 Cr (g)	全量 (g)		
10.3140	0.7648	0.6818	0.0523	0.0307	0.6818	41.3663	0.507	
8.9582	1.4762	1.3160	0.1010	0.0592	1.3160	40.0359	1.130	

實驗結果は第 11 圖の如くである。即ち此實驗の結果はマンガンを添加して行つた實驗結果によく似て居る。試料の全酸素を定量するに必要な時間は略前の場合と同じで

ある。換言すればクロムの影響はマンガンと略同じである。

實驗結果の考案

以上實驗の結果に従へば本定量法の結果に對し Ni は全く影響を與へないが Si, Mn, Cr を酸化物以外の状態にて含む鐵鋼に於ては鐵鋼中に鐵と固溶體又は化合物として含有されて居る酸素を全部定量する事は不可能ではないが還元に長時間を必要とする。

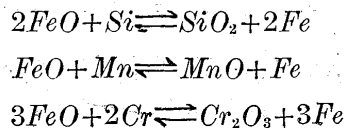
添加元素	添加量 (標準試料に對する%)	還元時間 (時間)
標準試料	0	0.5
Si	0.51	9
	1.03	17
Mn	0.50	3
	1.00	9
Cr	0.51	3
	1.13	9

故に Si, Mn, Cr 等を多く含有する鐵鋼、鑄鐵等の全酸素定量は此方法では事實上不可能な場合を生じるのである。普通成分の鐵鋼に於ては 2~3 時間の還元では全酸素を定量する事は不可能である様であるが、これによつて大體の推定をつける事が出来ると思ふ。

上述の如く Ni が此方法の結果に全く影響を與へる事なく、Si, Mn, Cr が大なる影響を與ふる事實は此等の元素並に鐵の酸素に對する化學親和力を比較すると容易に了解出来る。

次に Si, Mn, Cr を含有する鐵鋼の還元は徐々に進行するが還元時間を長くすれば結局全酸素を定量する事が出来る事實は次の如くに説明出来ると思ふ。

今熔融状態にある Armco 鐵に Si, Mn, Cr が熔け込む場合に熔融状態にある鐵、其内に溶解せる FeO 及脱酸生成物との間に起る可逆反應は次の式を以て表はす事が出来る。



實際分析の場合には  $Sn$  が共存するのであるが  $Sn$  の酸素に対する化學親和力は  $Fe$  が酸素に対するより小であるとして  $Sn$  の存在を無視して論じて差支ない。

此際生じる脱酸生成物の熔融鐵に対する飽和量は極めて小で此飽和量以上に生じたる脱酸生成物は本實驗の場合には固相として現はれ更に  $FeO$  と化合して或種の鑛鏽と成るであらう。

今ポート内で以上の平衡が成立したと假定し、此平衡系に更に水素が加はると先づ  $FeO$  は還元されて  $H_2O$  を生じる。而して此  $H_2O$  が水素氣流によつて絶えず反應系外に排除される時は、質量作用の定律に従つて  $SiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$  等の酸化物は鐵によつて還元され反應は右より左に向つて進行する事となる。

故に熔融鐵に溶解せる脱酸生成物の量は其飽和量以下に減ずる事となる。従つて熔融鐵内に前に固相として現はれたる脱酸生成物或は之と  $FeO$  との化合物が存在して居るなれば此等の物質から熔融鐵に溶解せる脱酸生成物は其量が其飽和量以下に減ずるにつれて絶えず補給される事になる。

即ち本實驗の結果の示す如く標準試料に  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Cr$  を添加した場合に其全酸素も結局長時間内に完全に還元定量する事が出来る譯である。

然し此等酸化物の還元される速度は其本質並に物理的性状、特に此等酸化物と鐵との接觸面の大小が大なる影響を與ふるであらう。實際分析の場合には Armco 鐵が熔融する前、又は其熔融後も其内に含有されたる酸素に添加脱酸劑が充分作用しない前に已に一部の  $FeO$  は水素によつて還元されるであらう。前出の實驗結果を示す曲線に於て何れの場合にも最初の 1~2 時間に於て還元度著しく大なるはこれが爲であらう。これ以後の還元時間に於て還元が容易に進行しないのは上述の如き質量作用の定律に従ひ脱酸生成物が徐々に還元されるに因るのであらう。殊に實際の場合に於ては此等の酸化物、特に  $SiO_2$  の如き比重小なる物質は成生と同時に熔體の表面に移動し易く、又此等酸化物の粒子の大きさは時と共に或る程度迄大となる。此等は何れも時間の経過と共に脱酸生物成の還元困難となる原因をなすものと考へられるのである。

## 總 括

以上主なる實驗結果を總括すれば次の如くである。

(1) 著者によつて採用されたる Ledebur 法によつて

Armco 鐵が含有する全酸素を正確に定量し得る事を確めた。

(2) Armco 鐵の全酸素定量に  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Cr$  が如何に影響するかに就て實驗した。

(3) Armco 鐵の全酸素の還元は之が  $Si$  を含む場合に於ても不可能ではないが長還元時間を必要とする。故に  $Si$  を多く含む試料に対しては著者の方法を實際上應用する事が出来ない。

(4) Armco 鐵が  $Mn$  を含む場合に於ても其酸素の還元は徐々に進行する。然し全酸素を還元するに必要な時間は  $Si$  を含む試料を定量する場合よりも遙に短い。故に少量の  $Mn$  を含む Armco 鐵の全酸素は著者の方法により正確に定量する事が出来る。

(5)  $Ni$  を含む Armco 鐵の全酸素を定量するに必要な還元時間は之を含まない試料を定量する場合と同じである。

(6)  $Cr$  を含む Armco 鐵の全酸素を定量するに必要な還元時間は略同量の  $Mn$  を含む試料の定量の場合と同じである。

(7) Armco 鐵に  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Cr$  を加へたる場合に生ずる脱酸生成物  $SiO_2$ ,  $MnO$  及  $Cr_2O_3$  は水素により完全に還元される實驗的事實を質量作用の定律によつて説明した。

## 附 記

### 電氣爐鑄鋼精鍊中採取せる試料の酸素定量

大阪陸軍工廠に於ける電氣爐 (3 噸 Synder 型) にて鑄鋼の精鍊中試料を採取して之を約  $50\text{mm} \times 35\text{mm} \times 35\text{mm}$  の大きさの金型に鑄込みたるものに就て其酸素を定量し、精鍊中熔鋼中の酸素が如何に變化するかに就て調べた。

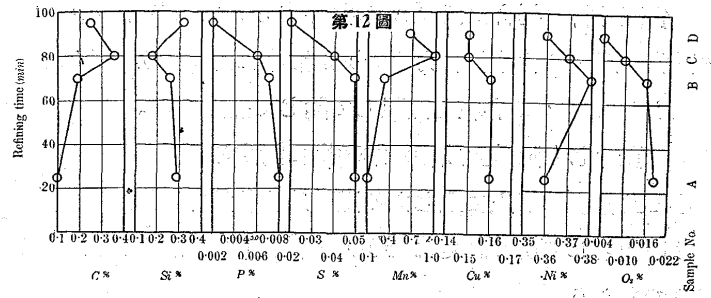
試料採取期は第 8 表に示す如くである。

第 8 表

時 間	装 入 材 料	重量 (kg)	操業記事
	買 入 鐵 屑	800	
	雜 鋼 屑	1,200	
	石 灰	200	
午前 12—10			送電 3 極共通
午後 2—20	廠 内 旋 屑	1,000	
4—35			試料 A 採取
4—40	コ ー ク ス	1	
	マ ン ガ ン 鐵	12	

	混 合 石 灰	100	
4-50	螢 石	8	試料 B 採取
5-20			
	マ ン ガ ン 鐵	11	
	ア ル ミ ニ ウ ム 鐵	7	
	混 合 石 灰	10	試料 C 採取
5-30			
5-35	珪 素 鐵	12	
5-40	ア ル ミ ニ ウ ム 鐵	8	
	混 合 石 灰	10	
5-45			試料 D 採取
5-50			注 出

各試料の酸素並に他の成分含有量を圖示すれば第 12 圖の如くである。本實驗に於ては酸素定量に際し還元時間を一率に 1,200°C に於て 2 時間とした。故に酸素定量値は Mn 含有量尠き試料 A 及 B に對しては其全酸素量に近いのであるが、Mn 含有量比較的多き試料 C 及 D に對しては全酸素量より小であらうと推察せられる。從つて本實



驗の結果は餘り正確とは云へないが試料の Mn 含有量等を合せ考へて精練の進行と共に熔鋼の酸素含有量が減少する状態が推察出来るのである。

本研究は當教室齋藤名譽教授が最初御考になり、著者が其後同名譽教授の御意志を繼ぎ引續き行つて居るものであつて、最後の試料も又同名譽教授の御斡旋によつて大阪工廠より提供されたるものである。謹んで齋藤先生並に大阪工廠の御好意に對し厚く御禮申上ぐる次第である。