

# 熔融せる鐵鋼中に含有されるガスの測定方法

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

小林 佐三郎\*  
木村 熊太郎\*

## DETERMINATION OF GASES CONTAINED IN MOLTEN STEEL.

*Sasaburo Kobayasi and Kumataro Kimura.*

**SYNOPSIS:**—In order to determine accurately gases contained in molten steel, the authors devised specially a sampling vessel made of transparent quartz, by means of which the gases in open-hearth steel were analysed.

The volume of the vessel is from 10 to 20 cc. A thin copper plate is fitted at its end, and the vessel is made vacuou. When the vessel is immersed in molten steel, the copper is melted and the molten steel enters into the vessel, and simultaneously a portion of gases librates. The vessel is at once transfered to mercury bath so as to cool it, and the gases are analysed after being collected by a mercury pump, and further hydrogen in the sample is measured by a vacuum extraction apparatus at 800°C. Oxygen and nitrogen fixed in the sample are analysed by the vacuum fusion method.

### I 緒 言

熔融状態の鐵鋼には種々のガスが含まれてゐるので凝固に際して吹いたり氣泡を生ずることのあるのは衆知の通りである。又溶解方法や精鍊反應を考究する上には是非含有ガスを實測する必要があることも贅言を要しないところである。而して熔融せる鐵鋼のガスを測定するには先づ第一にその試料採取方法が完全で無ければならない。

熔融の酸素を測定する爲に Herty<sup>1)</sup> は Al を加へて鎮靜せしめたる後に凝固を行はせて居るが、この方法では酸素の結合状態が變るから遊離性のガスを測定することが出来ない。

又著者等<sup>2)</sup> は熔融の水素を分析する場合に Al 法を利用して試料の採取を行たが、これも水素や窒素含量が特に多い場合には之を鎮靜せしめることは出来ないから一般的に利用され難い。

次に熔融を鑄型に注入して後にその上部を減壓して熔融から放出されるガスを抽出して捕集する方法は Baraduc-Muller<sup>3)</sup> Piwowarsky<sup>4)</sup> Klinger<sup>5)</sup> Améen 及び Wil-

Iners<sup>6)</sup> 等に依て行はれたが熔融中の全ガス量を測定することは出来ないし装置も大仕掛なものである。その後これを稍小規模にして熔融のガスを抽出する方法を Wüster 及び Piwowarsky<sup>7)</sup> が發表してゐるが、未だ鐵鋼中の全ガス量を正確に測定する方法としては遺憾の點が多い。最近になって Hare, Peterson 及び Soler<sup>8)</sup> は鐵管の一端を銅板で密封した長い眞空容器を作り、これを熔融中に浸漬して銅板の熔融すると同時に熔融を鐵管内に吸引せしめ含有されるガスを容器内に放出させてそれを捕集測定する方法を發表して注目を引いてゐる。本法は従來のものに比して一步進んだ方法であつて精鍊中の熔融に含まれる CO 及び H<sub>2</sub> を分析して面白い結果を報告してゐるが、未だ正確度に多くの疑問があり試料採取量の決定が困難であると共に装置も厄介であり鐵を使用してゐる點も感心出来ない。又 Kalling & Rudberg<sup>9)</sup> は特殊の採取器を製作して之を沸騰中の爐内熔融に突込んで析出するガスを捕集しその組成を試験してゐるがこの方法では定量的の測定を行ふことは出来ない。

<sup>5)</sup> P. Klinger: Krupp, Mh., 6, 1925, 11

<sup>6)</sup> E. Améen & H. Willners: Jernkont. ann., 83, 1928, 195

<sup>7)</sup> A. Wüster & E. Piwowarsky: St. u. E., 47, 1927, 698

<sup>8)</sup> W. Hare, L. Peterson & G. Soler: Amer. Soc. Metals, 1937, 889

<sup>9)</sup> B. Kalling & N. Rudberg: Arch. Eisenhüttenw., Heft 1, 1938, 1

\* 日本製鋼所室蘭製作所

<sup>1)</sup> C. H. Herty: Blast Fur. Steel Plant, 1930, 468

<sup>2)</sup> 小林: 鐵と鋼, 第 23 年, 第 10 號

<sup>3)</sup> L. Baraduc-Muller: Iron Steel Inst. Carnag. sch. memo., 1914, 216

<sup>4)</sup> E. Piwowarsky: St. u. E., 40, 1920, 773

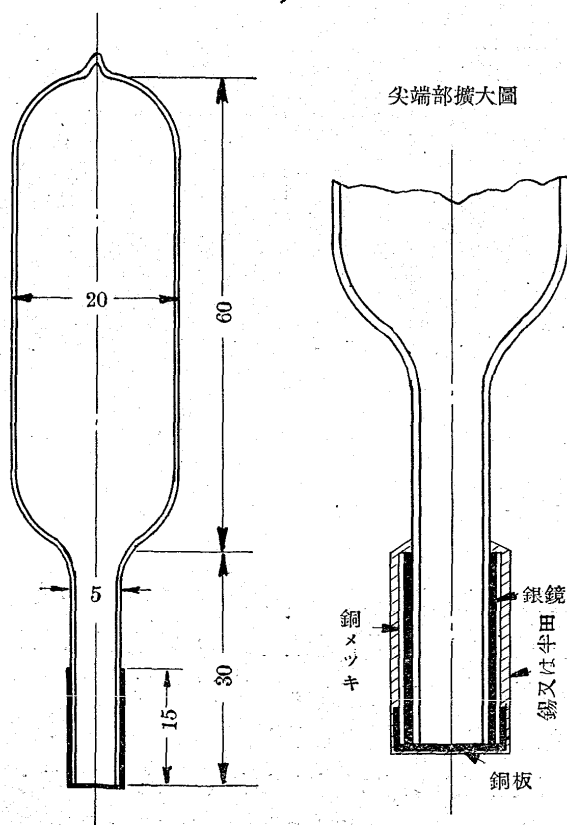
以上の如く熔融鐵鋼のガスを正確に分析する爲の試料採取法は完成されて居ないが、最近益々その必要が痛感されて來たので學振第 19 小委員會にも二、三の方法が報告されるに至たが未だ完全と認め得るものが無い。著者等は數年前より熔融鋼中のガスを完全に捕集測定する方法を考究して來たが、最近に至り略満足し得る試料採取法が得られたのでそれを熔融鋼のガス分析に利用して種々の調査研究を行はんと企ててゐる。依て茲にその概要を報告して一般の利用を俟つと共に更に進んだ方法の出現を待望する次第である。

## II 熔融鐵鋼の眞空採取法

1) 要旨 特殊の眞空容器に熔融鐵鋼を吸引採取して後大氣と能く遮斷しつつ凝固せしめ、容器内に放出されたガスは水銀滴下ポンプで捕集し、試料内に残留するガスは眞空抽出法及び眞空熔融法で分析して全ガス量を測定するのである。従て試料採取法の要旨は Hare 等のものと同様であるが眞空容器が全然異ると共に分析操作も略正確を期し得る方法である。

2) 眞空採取器 眞空採取器は極めて簡單なものである即ち第 1 圖に示す如く透明石英製の小瓶の先端に薄い銅板

第 1 圖 眞空採取器



を貼り付けて内部を眞空にしたのである。容器が簡單であることが分析精度の増進には好都合であつてガスの遁逃又は侵入等が起り難い。又鐵鋼その他の金屬容器を使用すれば加熱の爲にその中に含まれて居るガスが出たり或は熔融のガスを吸収したりする虞れが多いので、ガス透過性の少い透明石英を用いたのである。透明石英は  $1,500^{\circ}\text{C}$  以上の高温から急冷しても破損し難いと言ふ利點もあり且つ内部の觀察も出來て好都合である。

本容器は見掛上簡單ではあるが銅板を封着させるのには相當の苦心を要した。その方法は先づ石英管の細管の部分を能く洗滌して清淨にしたる後尖端部を銀鍍液中に浸漬して銀鏡を作らせ次でその上に銅メッキを施して非金屬質の石英表面を金屬質に變化せしめる。之に厚さ  $0.2\sim 0.5\text{mm}$  の銅板を覆ひ錫又は半田附を巧妙に施して充分に氣密にする。使用する銅板は豫め水素還元を行つて酸素を除去して置く必要がある。又メッキの部分や銅板に含有されて居る微量の水素や水分を除く爲に採取器全體を大型石英管中に入れて約  $150^{\circ}\text{C}$  に眞空加熱を行ふ。(通常は鐵鋼の水素分析装置を利用する)

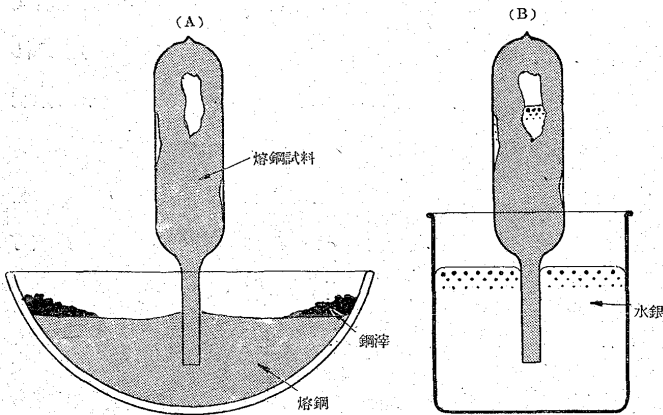
以上で石英容器の一端は出來たのであるが、次に容器内の空氣を排除して他端開口部を熔封しなければならぬが之は比較的簡單である。即ち容器開口部を眞空ポンプに連結して高度の眞空になしたる後熔融しようとする石英管の部分に高温火焰を吹きつければ、石英が軟化するに従ひ外壓の爲に收縮して行き遂に熔融切斷されるに至る。従て容器内は高度の眞空に保たれた儘密封される。

容器の大きさは熔融鋼の含有ガス量や主目的とするガスの種類などに依り多少變るが大體内容積  $10\sim 20\text{cc}$  である。但し銅板を以て密封した部分は熔融鋼の吸引や操作の關係上内徑  $4\sim 6\text{mm}$  を可とする。

3) 試料採取方法 試料採取に際しては先づ眞空容器の頭部を長い鐵製の鉤で保持させる。その場合石英容器と鉤との接觸部へはアスベストを置くと容器を破損せしめることも無い。

採取要領は第 2 圖に示してある。即ち第 2 圖 A の如く、容器の先端を採取せんとする熔融鋼の中に浸漬すれば暫時にして銅板が熔融する爲に、熔融鋼の一部が容器内に侵入し同時にガスを放出するので、或る程度の熔融鋼が侵入すれば内外の壓力が平衡してそれ以上侵入して來ない。この時に手早く採取器を第 2 圖 B の水銀槽の中に移して冷却せしめる。(水銀は豫め眞空蒸餾を行つたものを使用する)

第2圖 試料採取要領



採取器を熔鋼中に浸漬してから水銀槽へ入れる迄の時間は通常数秒以内である。この水銀槽の中へ移す瞬間は空気中に在るので、先端部の微少熔鋼面は酸化されるが熔鋼の内部を酸化させることは無く、又先端部の酸化部分も採取試料全体からみれば極めて少量であるから、後でこの部分を削り去ればガス分析値に影響する虞れはなくなる。

斯くして採取試料から放出されたガスは外部に逃れることなく全部容器内に包藏され又外部からも空気その他のガスが侵入せずに冷却される。

採取器内の熔鋼が凝固して冷却して行くに従ひ、試料は収縮するが石英容器自身は殆ど収縮を起さない。従て器壁と試料との間に間隙が出来ると共に容器内の析出ガスも収縮して底圧となるから、その間隙を傳て水銀が内部に上昇して侵入する。つまり容器内と外氣との間には水銀を仲介として均衡が保たれるから誠に好都合である。然も水銀は鐵とアマルガムを作らない點も便利である。

以上で熔鋼試料中のガス进行分析する爲の第一段の試料採取操作が済んだのである。供試熔鋼が高周波電氣爐や懸堰又は小型の取鍋などに在る場合には採取器を直接熔鋼内に突込んで試料を採れば良いが、平爐内に在る熔鋼のときは豫め大型の試料匙で汲み出し上部の鋼滓を拂ひ除けて直に挿し込んで採取する、何れの場合にも採取器の先端は熔鋼の表面より約 10mm 以上深い場所に達せしめる必要がある。

### III ガス測定方法

1) 要旨 以上の操作で熔鋼試料とその放出ガスを一定の容器に収める迄は行はれたので、次にその放出されて居るガスと試料中に未だ含有されて居るガスとを測定する譯である。而して放出されて居るガスは水銀滴下ポンプで

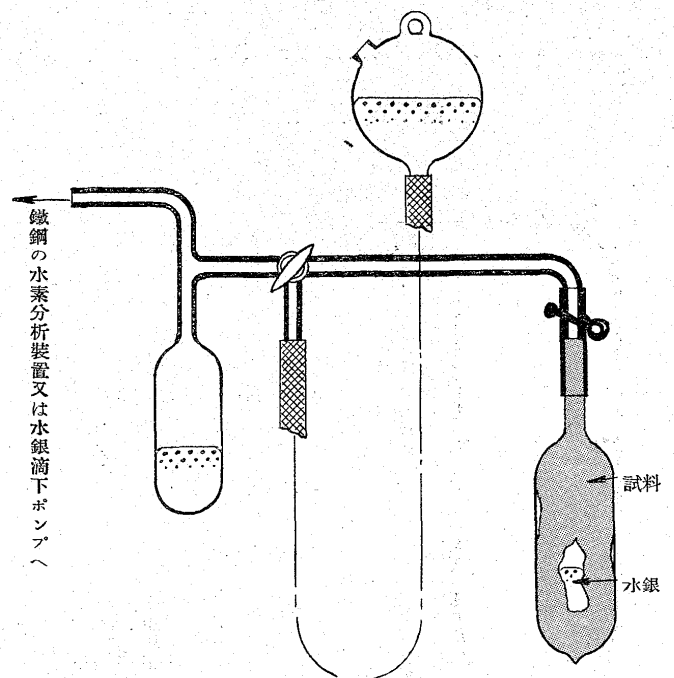
捕集し、試料に残留するガスは加熱抽出法及び真空熔融法で分析すれば良い。

2) 遊離性ガスの測定 真空採取器内に放出されたガスや 800°C 加熱抽出法で測定されるガスを假りに遊離性ガスと稱することにする。即ち遊離性ガスとは凝固の際に放出され易いガスや凝固後に於ても比較的動き易いガスを總稱するもので、鑄物や鋼塊に氣泡を生じたり鋼材に種々の影響を與へ易いから便宜上かかる名稱を假りに附して置く。

先づ採取器内に放出されて居るガスを捕集する爲には水銀槽中で冷却された採取器の先端を密封する必要がある。その爲には適當のゴム管にピンチコックを附けた後ゴム管内に水銀を満たし、採取器の先端を水銀中に浸したる儘そのゴム管を嵌め込めば良い。

次に採取器を空氣中に取り出し豫め設けてある第3圖の如き装置の先端にゴム管を以て接続し、そのゴム管の上から針金を捲き付けて氣密度を完全にする。第3圖から先の部分は水銀滴下ポンプに直結しても良いし或は水素分析装置(真空抽出法)を利用しても良い。

第3圖 析出ガス捕集装置



装置の連結が出来たらば試料採取器に至る迄の装置内を高度の真空にしたる後、水銀滴下ポンプを働かせながら採取器に付けてあるピンチコックを外して析出ガスを捕集する。採取器は第3圖の如く前とは逆にされるので、鐵鋼試料と石英容器との間に存在した水銀は底部に落下して器壁と試料との間に間隙が出来ると共に容器内に在るガスはそ

の間隙を縫て滴下ポンプに移動しそこに捕集される。採取容器内のガスを完全に捕集する爲に水銀を以て置換する方法を採て居る。

水銀滴下ポンプに全部のガスが捕集されたらばオルザット微量ガス分析装置に移してガス量及其組成を測定する。(これを第一次遊離性ガスと假稱する)。

次に採取器を取り外して石英容器を破碎し試料のみを鐵鋼の水素分析装置に移して 800°C 眞空加熱を行ひ、抽出されて來るガスを水銀滴下ポンプで捕集し前記と同様に分析する(これを第二次遊離性ガスと假稱する)。800°C 眞空抽出を施した後の試料はその全重量を秤量したる後未だ試料中に含有されて居る安定性のガスを分析するのである。

以上の遊離性ガス測定は緒言にも記述した如く從來甚だ困難とされて居たのであるが、本採取方法に依り略その目的を達することが出来る。本器を利用して色々の調査研究が出来るのであるが茲には測定結果の一例のみを示すことにする。

實測例

第1表 遊離性ガス分析例

製鋼法... 酸性平爐熔解 鋼種... 低炭素鋼

時期	試料量 採g	測定の種類	ガス量 (cc)	ガス組成%			
				H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
差物前	26	第一次捕集	2.85	30	67	3	—
		800°C 抽出	.25	60	40	—	—
出鋼前	61	第一次捕集	1.85	81	11	—	8
		800°C 抽出	1.40	90	10	—	—

第1表の結果に依れば差物前の熔鋼に含まれる遊離性ガスには酸素系即ち CO が多く、出鋼前の熔鋼には水素が多い。従て差物前の熔鋼が吹き易いのは CO の爲であつてこれは今迄も能く知られて居ることであるが本測定法に依り定量的に分析することが出来るのである。前表のガス測定値を含量に換算すれば第2表の通りである。

第2表 遊離性ガスの含量

時期	容量値 cc/100g			重量値%	
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
差物前	3.85	7.70	0.39	0.00035	0.0061
出鋼前	4.50	0.57	—	0.00041	0.0004

凝固せる鐵鋼に對する CO の溶解度は極めて小さいので熔鋼中に遊離性の CO を多く含有することは有害であるから實際には Si, Mn 等を加へて脱酸を行はせるのである。

この脱酸法が適切でなければ出鋼前にも尙遊離 CO を放出するのであるが、その量がどの程度に減少すれば良いか或は日常作業で如何程の偏差を示して居るかは今後實測して行く豫定である。

又水素は高温の鐵鋼には相當の溶解度を有するから、假りに前測定値の如く 4.50 cc/100g 位を含有して居ても水素單獨の原因で吹くことは無いが、これが一層増加して溶解限を越せば水素に依て熔鋼が吹くこともある譯である。

尙本測定法に依れば熔鋼中の水素は完全に測定出来るのであるから、著者等が熔鋼の水素分析試料採取法として常用し又最近學振第 19 小委員會制定の鐵鋼の水素分析法中にも採用された Al 入鋼塊法の適否を試験することが出来る。依て酸性平爐の熔鋼に就て該法を検索した結果は第3表の通りで、兩法分析値が殆ど一致するから水素含量が特に多量とならない限りは Al 入れの採取法を用ひても確實なる水素含量が得られる。

第3表 水素分析値比較

鋼種	時期	水素分析値%	
		眞空採取法	學振式 Al 入鋼塊法
Ni-Cr 鋼	差物前	0.00035	0.00033
	出鋼前	0.00041	0.00041
炭素鋼	差物前	0.00028	0.00027
	出鋼前	0.00040	0.00043
炭素鋼	出鋼前	0.00033	0.00031

3) 安定性ガス測定法 前項の方法で遊離性ガスを測定した後の試料中には尙 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の安定な酸化物や MnO, FeO 等の準安定性の酸化物の一部を含有して居るものと觀られる。又窒素も比較的安定な窒化物として大部分残留される。これ等は硝酸法に依るサンド分析方法と蒸餾法に依る窒素分析方法でその大體は分析し得るが更に一層理想的のものとしては眞空熔融法を採用するのが良い。

即ち試料全體を適當の大きさに分割してその全部を約 1,600°C の眞空爐中の黒鉛坩堝内に投入して熔融すれば、酸素の全部は CO ガスに變じて抽出され窒素もガスとなつて放出される。従て本法に依れば全酸素と全窒素が同時に分析されるのであるが眞空熔融法が充分なる正確度を有するものとして一般の實用に供し得る迄發達してゐないのは遺憾である。

### V 結 論

熔融せる鐵鋼中に含有される全ガス量を正確に測定し得る方法は今迄の文獻に現れて居ない。それは試料採取の際に遊離性のガスが逸出してしまふ爲であるから、著者等は特別に考案した石英採取器に試料と逸出ガスを補集する新しい試料採取法を見出した。

本法に依り熔融鐵鋼中の全ガス量を正確に測定し得る基を開いたばかりで無く、これを活用して精鍊状態を判断したり凝固の際に吹くガスやその量を測定することが出来る

ので、種々の研究や實地作業上に利用して甚だ有益なものと考へる。尙測定の一例として酸性平爐に於ける差物前と出鋼前の熔鋼に含まれる遊離性ガスの相違を示した。

終りに本研究の發表を許可された日本製鋼所及び所長打越光保氏に敬意を表すると共に終始御指導下された黒川慶次郎氏に感謝の意を捧げる。又有益なる御指導と御鞭撻を賜た依國一博士、吉川晴十博士及び石原寅次郎博士に衷心より謝意を表すると共に實驗を援助された近藤八三氏及び岩城尙武氏に御禮を申上げる。

## 電子線廻折法に依る硫黄の結晶構造の研究

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

三 島 德 七\*  
 桶 谷 繁 雄\*

### ETUDE DE LA STRUCTURE DU SOUFRE AU MOYEN DES RAYONS CATHODIQUES.

*Tokushichi Mishima et Shigeo Oketani*

**SOMMAIRE:**—Les auteurs ont étudié le film mince du soufre orthorhombique au moyen des rayons cathodiques et ils ont trouvé que

(1) L'étude quantitative des diagrammes électroniques fournit les trois paramètres suivants :  $a=5.2 \text{ \AA}$ ;  $b=6.4 \text{ \AA}$ ;  $c=12.2 \text{ \AA}$ , soit exactement les valeurs trouvées par Bragg.

(2) Il a été possible de suivre le passage progressif des diagrammes de réseau à 3 dimensions aux diagrammes de réseaux à 2 dimensions, grâce à la sublimation progressive des pellicules de soufre dans le vide. Nous avons obtenu les diagrammes correspondant aux plans que l'on observe le plus souvent pour des cristaux macroscopiques de soufre orthorhombique, soit les plans (100), (010), (011), (111).

(3) Sous l'influence de l'échauffement produit par le bombardement électronique ainsi que de la sublimation, il apparaît parfois un brusque changement dans l'orientation du soufre étudié.

### I 電子線と其の波動性

或る速度を以て運動して居る粒子には其れと“聯合”して居る波動の存在する事が L. de Broglie に依り理論的に導かれ Davisson 及び Germer<sup>1)</sup> は  $Ni$  の單結晶を用ひて此れを實驗的に證明した。

今  $m$  なる質量の粒子が  $v$  なる速度で運動して居る時、其の聯合波の波長は次式に依り與へられる。

$$\lambda = h/mv \dots \dots \dots (1)$$

$h$ : Planck 常數  $6.545 \times 10^{-27}$  erg. sec.

$m$ : 粒子の質量, 電子の場合は  $9.035 \times 10^{-28}$  gr

此の粒子を電子なりとすれば其の加速電壓と運動エネルギー

ギー間には次の關係がある。

$$1/2 mv^2 = Ve \dots \dots \dots (2)$$

$V$ : 加速電壓  $e$ : 電子の電荷  $4.770 \times 10^{-10}$  abs. E. S. U.

若し加速電壓が高く従て電子の速度が光速に近づけば相對性理論に依る補正を必要とし、加速電壓を volt であらはし、(1), (2) 兩式より

$$\lambda = \sqrt{149.55/V} / \sqrt{1 + 9.836 \times 10^{-7}V} \text{ \AA} \dots \dots \dots (3)$$

$$\approx \sqrt{150/V} \text{ \AA} \dots \dots \dots (4)$$

Rupp は 1,000 kV 迄の電壓に對する補正值を與へて居る<sup>2)</sup> が普通に使用せられる 50~60 kV の程度では(4)式で充分である。

\* 東京帝國大學工學部冶金學教室