

はしめなければならぬといふことに重點を置たからである。統制の點に付ては確に不便であるが、これには他に方法ありといふ考へであつた。

第二の評価額に付ては先年即ち昭和5年當時の一應の腹案なりとして、世間に傳へられたものと決定額との間に相當の開きありといふことが、批評的であつた様であるが、實現迄の4年間には相當に設備を増して居るし、又世界的に製鐵事業設備の價格水準も違て來たといふことを忘れた批評であつた。土地に付ては稅務監督局と日本勸業銀行の評価の平均價格を其儘採り、事業設備に付ては前記兩方法に依り算出したるものを更に製鉄設備に當り60圓、製鋼壓延設備60圓、銑鋼一貫に當り130圓といふ世界水準相當と認めた價格の程度に壓縮したる評価額を以て決定實行されたのであるからこの60圓が高いかどうかといふ事が論點でなければならぬのに、其の點に付いて首肯し得る批評は無く、寧ろ末節に拘泥したる非難許りであつたと記憶する。又儲かる會社は逃で、ボロ會社のみ來た或は財閥救済であるといふ様な批評もあつたが、これは大正年代の調査會當時の空氣と設立當時の事情とを混同したる籤睨みの見方であつて、前陳の事情と其後の狀況を冷靜に判断すれば自ら瞭らかなことと思ふ。

尙其の當時鑛山の方を何故切離したかと云へば、機械設備や土地は一定の基準に依り算出し得て仔細に點檢すれば、何人にも直ちに評價の適否を判定出来るが、山の方は左様に簡單に行かないのと、第一鑛量の調査丈でも相當の時日を要し、到底設立準備期間中に、早急に運びがたい状態を視取したからであつた、但し是等の鑛山に

對しては其の鑛石買入につき、長期契約を結んで會社の運営に何等支障を來さぬ様にし、其の合同は他日の機會に譲たのであるが、其後幸ひに其の機會到來し、先般日鐵鑛業會社が成立したことは誠に好都合である。

偕て會社設立後吾々として第一番に考へた事は、生産擴充と各社間の生産販賣の統制であつた。始の半年は設立早々のこととして、擴張改良工事は合同前各社の既定計畫の進行に止め、愈々10月より將來の擴張計畫に着手した。これこそ國策會社の最重要なる使命であるので、委員を設けて近き將來の需要増加を推定し滿洲の生産や社外の擴張餘地をも考慮し、日鐵の10年計畫を策定した。鐵や屑鐵の輸入を要せずして全需要をカバーすることと、輸出を考へたことは勿論である。それから事變後に至り完成期間を繰上げ、短縮したが今建設を急いで居り、近く火入を行はんとしてゐる輪西、廣畑の大規模の新工場は此の際の計畫の一部であつて、11年中に敷地を決定し、事變前已に工事に着手したものである。此の事業が長期建設に役立ち得る様になることは、會社設立が國家的に誠に有意義であつたことを如實に示すものであると同時に此の計畫こそは、故野田鶴雄博士が身血を注いだ遺業であつたことを偲び、感慨更に新なるを覺ゆるものである。

生産販賣の統制に付ては、時勢に促されたせいもあるが、當業者諸君の眞に理解ある結束により、曩に鋼材聯合會が結成され、更につい先頃鋼材販賣會社が成立し、こゝに多年の懸案が解決されることになつた。(此稿續く)

ガスと金屬

(Colin J. Smithells. Foundry Trade Journal. Vol. 59. No. 1150. 1938)

石山 一郎 譯

ガスの溶解と化合

金屬中に吸収されたガスは分解して、原子状態にて金屬格子中に配布される。これば丁度他の金屬がこれに固溶した状態と同じであると考へられる。然しガス原子は格子中の金屬原子と置換するのかわ或は金屬原子間の間隙に存在するのかわは分らない。ガスは金屬と或化合物を作て吸収される場合があるし又、一定温度では眞の固溶態を作り、温度變ずれば化合物を作るといふ場合もある。例へば、熔銅に酸素は容易に溶解するが、これが凝固するとCu₂Oの相が現はれる。故に固態銅では大部分の酸素は固溶して居るのではない。然し眞空中で1,000°Cに熱すると酸素は殆んど出てしまふ。この温度ではCu₂Oの分解壓は非常に大なるのである。

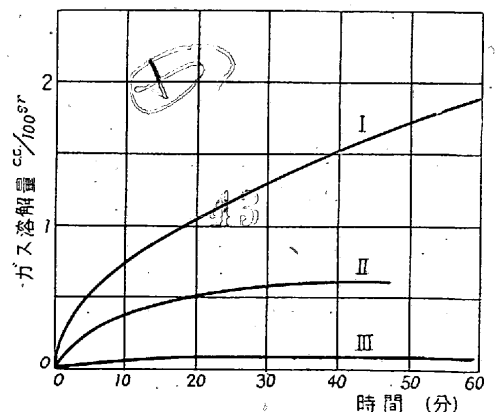
實驗装置

普通ガス溶解度の決定は、一定の壓力、温度の下で既知量の金屬にガスを通し平衡状態に達せしめたる後、吸収ガスの容積を測るのである。原則はガス吸着量の測定法と同じである。然し溶解量の正確なる値を得ることは中々困難である。第一に吸着と溶解とを分けねばならない。一般には溶解量は吸着量より遙かに小である。それ故體積に比し、表面積を極小ならしめる要がある。然し一方ガスの擴散速度は遅い故、厚い金屬におつては、平衡状態に達する迄には、非常に長時間を要する、それ故此の實驗には金屬箔とか、金屬粉末を用ひることが多い。此等の理由で非常に綿密な注意を拂はねば正確値を得ることが出来ない。

溶解量測定法とその装置

普通ガス溶解量の測定には Sievertsの装置が使用される、金屬を既知容積の硝子容器の中に入れ、これを眞空ポンプ、壓力計、ガス貯藏に連絡する。容器内を眞空にしガスを入れる。このガスの量は壓力計により求められる、各温度での壓力値は

第 1 圖



- I 800°C. 760 mm. Al 中の N₂
- II 280°C. 336 mm. Ag 中の O₂
- III 700°C. 100 mm. Ag 中の H₂

氣體法則より求められる。此の理論上の壓力と實際の壓力との差は金屬のガス吸収或は吸着によるものである。第1圖は3種のガスの溶解量の時間による變化を示す。20°C位に温度が低くなると、溶解が飽和に達する迄には數日を要する。飽和に達したるか否かは、壓力を少しく上下させることにより確めることが出来る。

金属を陰極として、電解を行ふと、非常に多量の水素が金属に入る。Graham は此の方法により Pd に溶解する水素の試験を行った。然しこれは水溶液の使用が可能なる非常に狭い温度範囲に於てのみ可能である。

ガス中で水素が最も多く金属に溶解し易い、酸素は数種の金属に溶解するが、酸化物相を作る場合の方が多い。窒素も亦或る種の金属に入るが或温度範囲で窒化物を作るのが多い。稀有ガスは總ての固態金属に不溶であるが、熔融金属に対しては不明瞭である。化合物ガスは必ず分解してから溶解する、概して之等のガスは金属中で1種以上の化合物を作り易い、一酸化炭素は溶解後酸化物と炭化物を作り、炭化水素は水素と炭化物、水蒸気は水素と酸化物の相を作る。今日までに挙げられたデータは殆んど金属-水素系が多く、他には酸素-窒素-金属系については極く僅かである。

温度の影響

眞の溶解は吸熱反応である故、温度上昇すれば溶解量は増加する。一般に金属溶解すればガス溶解量は急騰する。此の現象は可逆的である。第2圖は単純なる溶解の際の試験成績を示す。

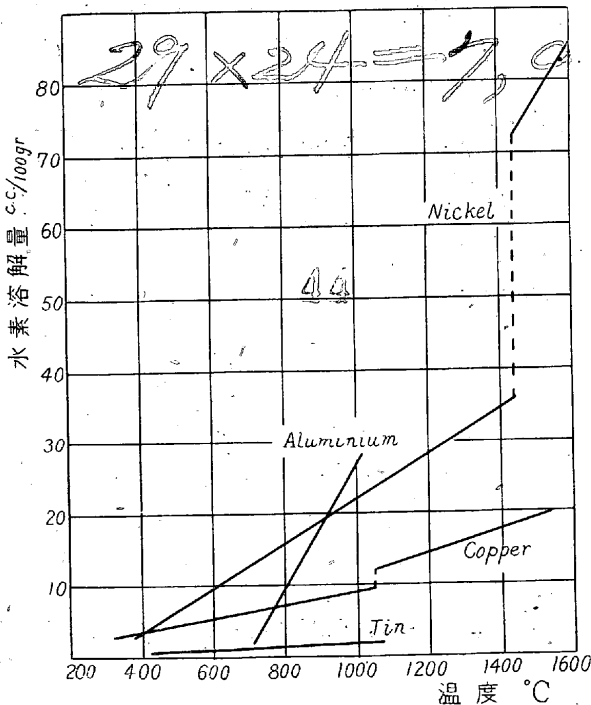
温度による溶解量の變化は次式により示すことが出来る。

$$S = c \cdot e^{\frac{E_s}{RT}} \dots \dots \dots (1)$$

c は定数、E_s は溶解熱である。故に log S - 1/T の線圖を描けば直線が得られる筈である。第3圖は此の關係を示して居る。次表は水素の各金属中への溶解熱を示す。

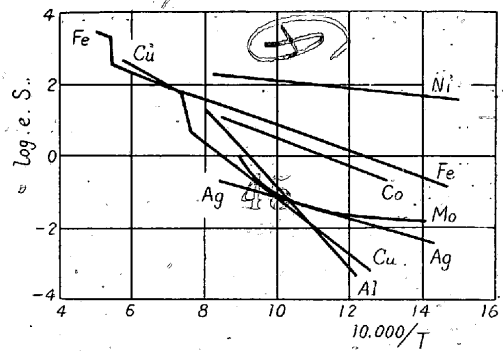
金属	溶解熱 cals/gr. mol. of H ₂	金属	溶解熱 cals/gr. mol. of H ₂
Al	-45,500	Co	-17,000
Ag	-11,600	Fe	-15,800
Cu	-28,600	Mo	-3,500
Ni	-5,400	Pt	-35,400

第 2 圖



金属-水素系に於て、溶解量は温度と共に規則的に變らぬ。これは水素化合物を作ることによる、單純の溶解の際には 1,000 原子の金属に對し、多くて 1 原子のガスであるが、化合物が出来ると金属 1 原子に對し 1 或は 2 原子のガスが入る。ガス吸収により金属は膨脹す

第3圖 水素溶解に及ぼす温度の影響



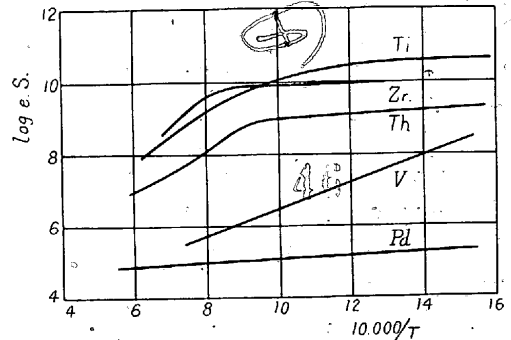
る。X線試験によると、水素を吸収せる金属の結晶格子は段々膨脹する。格子中の水素原子の位置に就ては未だ分明してないが、然し金属原子の間に位置するであらうと考へられて居る。

化合物を作る場合は一般にその反應性を以て認めることが出来る。TiH₂, ZrH₂ が出来ると夫々 36,000, 40,500 cal/gr. mol. を出す。この場合の熱は正である故、溶解は負の温度率を示す。つまりガス溶解は温度が昇ると減ずる、故に單なる溶解と化合物生成のものとの區別は明瞭である。第4圖はこの種のものの線圖である。向つて右が低温側なり。水平部は水素化合物の存在する區間を示し、やがて之が分解すると曲線は下る。之等の金属に 1 気壓の下にて充分平衡状態になるまで水素を吸収せしめると、その吸収量は夫々 ZrH₂, TiH, TaH, ThH, VH に相當量となる、これの温度を上げると今度は水素を放出するに至る。

如何なる場合に於ても水素は顯微鏡下で明らかに相と認められる程の化合物相を作ることはない。一方酸化物、窒化物は金属に不溶である。それで金属の溶解度以上にガスを吸収したとすれば、これは第二相となつて出て来る。此の著例が Cu-O₂ 系である。酸素は熔融 Cu によく溶解する、然し固態 Cu に對しては 1,050°C で 0.015% 位に過ぎない、空中で溶解し冷却すると、餘剩の溶解酸素は Cu₂O-Cu 共融物として出で、固態 Cu の中に二相として存在する。この銅を還元氣中で熱すると、水素が入り Cu₂O を還元し水蒸氣となる。この水蒸氣は Cu 中には溶けない故、内部壓力を呈し、結晶粒界に沿ふ割れの原因となる。

然るに鐵にありては、高温の鐵は水蒸氣を分解せしめる故、此の現象は見られない。Ag-O₂ 系は面白い。400°C で最も溶解量が少

第4圖 水素化合物を作るものの水素溶解に及ぼす温度の影響



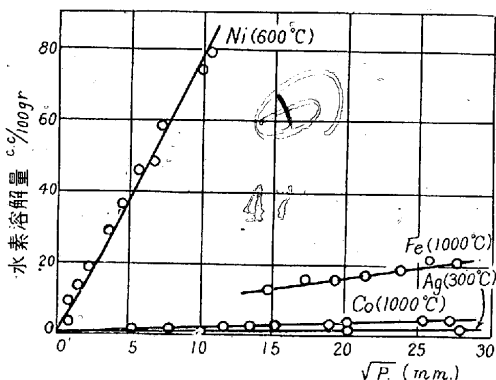
い。これは 400°C 以下では溶解量が正で 400°C 以上では負であることを意味する。Ag 酸化物の生成熱は正で酸素の分解熱は負である故、400°C 以下では Ag 酸化物として存し、400°C 以上では溶解酸素として存在することになる。扱て Cu に水素を飽和せしめ、

酸素中で熱すると脆くなる。酸素は水素が逃散するより速く擴散する故なり。反對に、最初酸素を飽和せしめると、水素中で熱しても脆くならぬ、水素が入る前に酸素が逃散する故なり。

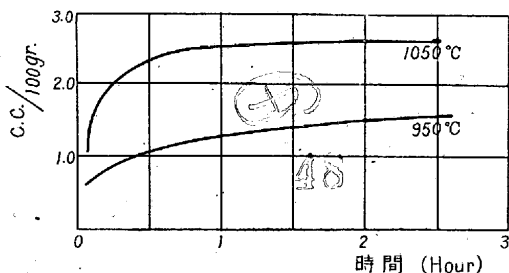
壓力の影響

單なる溶解の場合には總ての種類吸収ガスはガス壓の平方根に比例する。溶解の際にはガス分子は分解することより考ふればこのことも認められる。第5圖は此の關係を示す。溶解ガスの濃度は金屬表面の吸着ガスの濃度と平衡關係になければならぬ。それ故吸着なければ溶解はない。そして又金屬は表面で活性状態になつたガスが吸着して居るのでなければ溶解しない。この理で稀有ガスは金屬に溶解せず、又例へば窒素は Cu とか Ag には不溶なのである。

第5圖 壓力と溶解量との關係



第6圖 1.0mm 直径、市販 Ni 線のガス放出量



化合物を作る場合は溶解に極限 (MFn の成分組成に相當するところ) がある筈である。壓力を上げて溶解は増さぬ。この事は水素と Zr, Ti, 稀有金屬の場合に見られる。低壓では平方根の法則に合ふが高壓になると合はない。一定値に近づく。

市販の金屬中のガス

市販の金屬を真空中で熱すると普通相當のガスを出す。然し、注意すべきは、この如きガスの量を計たとて無益になることが多い。氣泡とか物理的介入ガス、表面吸着ガス層等ある故なり。とにかく溶解ガスを測るには、これを容器の中に入れ真空中にし各温度にて出すガスを測るのである。第6圖は此のガス放出に對する時間の影響を示す。市販の金屬を真空加熱することにより放出するガスの全量は 1~20 cc/100gr. 金屬である。Cu, Al では主に水素、Fe, Ni では CO が主なるガスである。

化合物状態のガスは金屬に溶解も擴散もしない故、夫等の起源を尋ねることは面白いことである。之を金屬中に存在する成分の相互反應より起因するものなりとする説明が最も妥當なりと思はれる。銅より取出された CO は Oberhoffer や Piwowarsky によると、溶解せる Oxide と Carbide との反應による。Ransley 等は Ni からガスを除去することを研究した。市販の Ni 線は約 25 cc/100 gr Ni のガスが得られた。その中 CO は 80%, H₂ は 20% で H₂ は

低温ですぐ除けるが CO を完全に除くには高温で長時間を要する。詳細は次表に示す。

Trichlorethylene にて洗滌せる 1mm dia の Ni 線の各温度に於けるガス放出量

加熱時間	温度 °C	ガス量 cc/100 gr. Ni	CO ₂	H ₂	CO	全量
20分	750		0.08	0.23	0.36	0.67
"	850		0.03	0.03	0.33	0.39
"	950		0.03	0.13	0.54	0.60
"	1,050		0.05	0.03	0.45	0.53
"	1,150		0.03	0.11	0.13	0.27

この場合 CO ガスの起源を尋ねることは面白い。何となれば、如何なる温度にても CO は Ni の薄膜を擴散せぬ故なり。之については Ni 中にある酸化物、炭化物の如き形の C, O, が真空加熱により夫々表面まで擴散し來りこゝで化合して CO として逃げ去るといふ考へ方が最も確からしい。

鋼材中のガス

ブリキ製造用インゴットは Rimming Ingot である。之は型の中で凝固する時、ガス放出をよくする爲である。インゴットの上部表面は平である。この種のインゴットは特徴ある構造を有する。これは Edwards によれば (a) 型面に接する所の結晶の薄皮は金屬の急冷による。(b) この薄皮の内側には平均成分よりも Fe に富み、P, S, の少い結晶よりなる相當厚い層がある、實際的に氣泡はない。(c) 次で不純物、氣泡共に多い層がある。(d) 中央部は不純物と氣泡に富み、パイプはない。然しインゴット頂上皮の直下には多數の氣泡がある。

この如きインゴットは凝固中多量のガス (CO と CO₂) が放出され、熔湯を沸騰させる。一時は豫め熔湯中に溶解せる CO ガスが放出されるものと考へられて居た。が CO も CO₂ も鋼には溶解するものでなく、又ガスと金屬との平衡關係からしても事實有り得べきことではない。上述の氣泡の生成は Fe oxide と C とが熔融鋼の中に共存し得るといふことから説明出来る。CO ガス生成の段階を述べれば、(a) 純 Fe の分離は C と O の濃度を増し、Fe oxide 分子の析出の原因となる。(b) 結晶表面に於て C と Fe oxide と反應する。FeO + C → Fe + CO 氣泡の位置或は量は最初の O 或は C の量による。この種の反應は鋼に限らず一般に考へられるより多く行はれるものである。Tough pitch copper を造る過程は一般に種々に考へられて居る。目的は唯パイプを避け或はインゴットが凝固するときの收縮を少くする爲である。これは單に酸素の量を調節することにより達せられる。然し實際は酸素の有無により全く目的が達せられるのではない。酸素と水素とが Cu 中に溶解する種々の模様によるものである。

融解金屬に溶解して居たガスが金屬の凝固時に於て相互反應をして、大抵の鑄造金屬の缺陷の原因となる。そして非鐵金屬の缺陷の大部分は溶解水素と酸化物或は溶解酸素として存在せる酸素との相互反應によるものである。此の酸素と水素の起源は普通爐中の水蒸氣である。水蒸氣が分解し熔湯中に吸収されるのである。凝固に際してはガスは吐き出され、水蒸氣を作り糊狀の金屬中に氣泡を作る。水素のみは大抵の熔點附近の温度の金屬中に非常に速かに擴散するので泡或は氣泡を作ることは殆んどない。酸素のみが存する場合は普通、酸化物の形で出される、缺陷の生ずるのは之等兩者が共存する場合である。不注意で溶解を行ふと必ず此の兩者が入て來る。それ故此等の事實によく注意したならば缺陷なき鑄物を得ることも容易であるやうに思はれる。