

# 鋼中のガスに就て

(昭和 17 年度第 8 回講演會講演 昭和 18, 3.6 於鐵道協會)

小林 佐三郎

## GASES IN STEEL

Sazaburō Kobayasi, Kōgakuhakushi.

**SYNOPSIS:**—Practical researches on the oxygen, the hydrogen and the nitrogen contained in steel were summarized. Change of gases in steel during making of steel, and the behavior of their inclusion and their effect were briefly described with special reference to the future problem to be studied and some points for improving the melting operation.

### I 緒 言

良い鋼を造るとか、缺點の無い鋼を造らうと云ふのは昔からの問題であります。同じ様な化學成分であり乍らどうして鋼材の性質に良否の違ひを生ずるのであるかの原因に就て、最近問題になつてゐるのは本日議題になつてゐるガスの問題であります。如何にして鋼から有害なガスの少いやうにするかと云ふことが、最近の高級鋼製造技術又は研究上の一つの大きな目標だと思ひます。

ところがこのガスの研究を致しますには、何よりも先に正確なる測定又は分析といふことが一番の武器であり、必要なことであります。これが中々厄介で、多勢の人が色々やつて居りますけれども、十分に完全なものは未だ出來て居りません。従て鋼のガスの問題は、これで大體解決が付いたと云ふ風な結論を出すことが中々出來ません。況してその方面に關係して居る者は、測定値に決定的の確實性の無いことが判つてゐますので、自信を持つてガスに關する結論を付けることが出來ないで居るものと思はれます。然し乍らこの決戦下に於ては、今まで研究され或は考へられて居ることを、曲りなりにも取纏めて大體の方向を見定め、そのうちで作業化すべきものはどしどし作業化し、實際化しよう、と云ふのが時代の要求になつて來て居ります。その要求の一端に沿ふべく、私共が主として測定した範圍に於て大雑把で獨斷的ではあります。最近に於ける鋼のガスに關する諸問題、特に製鋼法と存在状態に就ての私見を、概括的に申上げて御参考に供したいと思ひます。相當亂暴でありまして、色々指摘され或は御教示を仰ぐべき點も多

いだらうと思ひますが、どうかさう云ふ目的で纏めたものですから豫め御諒承願ひます。

### II 鋼のガスに就ての概括

先づ順序として、鋼中の主なるガスの種類とその影響等に就て概括したものを示しますと、第1表の如きものとなります。

表1表 鋼中のガス一覽表

存在状態	影 響	輕 減 法	分析 方法			
酸素	$\left. \begin{array}{l} \text{FeO, MnO,} \\ \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \\ \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CaO} \\ \text{及びこれ等} \\ \text{の結合した} \\ \text{るもの} \\ \text{CO ガス} \end{array} \right\}$	<ol style="list-style-type: none"> <li>脆くする</li> <li>砂疵の源となる</li> <li>鋼塊に氣泡を作る</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 熔解法の改善</li> <li>2. 脱酸剤の適正利用</li> <li>3. 精錬温度及鋳温度を高めとする</li> <li>4. 耐火材料の優劣化</li> <li>5. 熔鋼受器の清淨</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 眼空熔融法</li> <li>2. 水素還元法</li> <li>3. 残渣分析法</li> </ol> イ硝酸法 ロヨード法 ハ鹽素法		
		水素	$\left. \begin{array}{l} \text{固 溶 體} \\ \text{水 化 物} \end{array} \right\}$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 水素脆性を與へる</li> <li>2. 白點の原因となる</li> <li>3. 鋼塊に氣泡を作る</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 熔解材料の吟味</li> <li>2. 精錬法の改良</li> <li>3. 空氣及燃料ガスの除濕</li> <li>4. 熔鋼受器灼器の灼熱、乾燥</li> <li>5. 鋼材の長時間加熱</li> <li>6. 鋼材の緩徐冷却</li> </ol>	眞空加熱 抽出法
				窒素	$\left. \begin{array}{l} \text{窒 化 物} \\ \text{(固 溶)} \end{array} \right\}$	<ol style="list-style-type: none"> <li>硬くする</li> <li>脆くする</li> <li>結晶粒を微細化する</li> </ol>

第1表に示す通り、鋼の中に含まれる主なるガスは、酸素、水素及び窒素の三種類でその存在状態は、酸素に於ては非常に種々雑多であります。先づ普通には  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  と云ふやうな恰好のもの及びこれ等が色々の割合で複雑なる結合をした形で含まれてゐます。又それ等とは全く別な形の  $\text{CO}$  ガスとしても入つてゐます。これ等の酸素が鋼に及ぼす影響は大きく見て、何れも脆くする性質のものとみられます。それから鋼材の砂疵と云ふ肉眼上の缺陷の源になるのも、この酸素が大部分で

\* 日本製鋼所 室蘭技術研究所

あり、又凝固の際に鋼塊内の気泡も作ります。それでこれを減らす方法として、実際に執られて居る手段は、精錬と造塊の2方面に大別されますが、主なる内容は表示の如きものであります。このうちノロや耐火材料等の如きものが外部から混入して、鋼中の酸素及び砂疵の主要なる原因をなしてゐることが多いから實際問題としては忽せにならない事柄であります。更に酸素を測定する方法として、現在のところ實用され得るのは真空熔融法、水素還元法、残渣分析法の三つであつて、その大部分は學振第19小委員会で研究されたものであります。

次に水素が鋼に含まれて居る状態は、固溶體として含まれて居るものと、見掛上水素化合物、(これはどの程度安定かと云ふことは疑問であります)のやうな恰好になつて居るものと二つに大きく分けられるやうに思はれます。この水素の影響は、常温に於ける鋼の伸と絞を非常に悪くするところの水素脆性を與へることと、白點の有力なる一原因になること及び鋼塊に気泡を作る、と言ふ三つでありませう。気泡に就ては、先程矢島さんから有益なお話がありました。鹽基性鋼の場合などは注意すべきこととあります。水素を減らす方法は、熔解材料の吟味、精錬法の改良それから空氣や燃料ガスの濕氣を除く等があります。これは、實際には厄介なので、餘り行はれて居りませぬけれども、非常に重要な軽減法だらうと思ひます。尙現場的で非常に効果顯面なのは、熔鋼受器の灼熱乾燥であります。例へば、取鍋や懸堰のやうな粘土を非常に厚く塗る所には多量の水分を含んで居るので、これを深部から追ひ出す爲に徹底的な灼熱が必要であります。

次に一旦鋼に入つた水素を除くには、どうしたら宜いかと云ふのに、今の所適當の温度で長時間加熱することと、出来るだけ徐冷することの2方法であります。どの温度で保つたら良いか、或はどの温度を徐冷したら良いかと言ふことは、鋼の種類や水素含量、或は外氣の濕度等で、相違するので、適確には判つてゐませんが、大體變態點直下から300°C位の間が有効の様であります。水素の測定法は、先程宗宮先生の御話のやうに、今のところ真空加熱抽出法で大體間に合ひます。

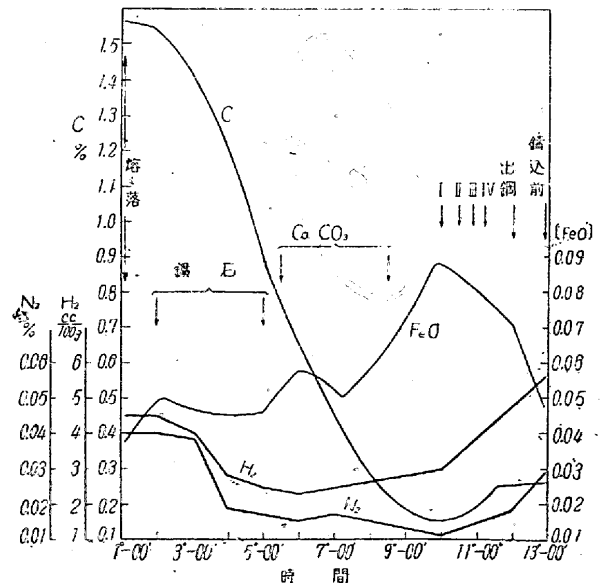
窒素は最近餘り多く言はれて居りませぬが、一應注意して置く必要があると思ひます。表の中へは窒化物と書きましたが、固溶體として入つて居るのやら、窒化物として入つて居るのやら判然せぬものがあります。窒素も鋼を硬くし

て脆くする性質があります。但し一面に於て、窒化物の爲に結晶粒を細かくして靱性を増す傾向もありますから、必ずしも有害なものではありません。窒素を熔鋼から除くには、普通言はれてゐる様に酸化沸騰精錬が一番の手段であり、次で熔解材料に窒素の少いものを選ぶことと、出鋼又は鑄込の際に空氣が接觸したり捲き込まれたりしない様にすることとあります。この測定法には蒸溜法と燃焼法の二つが主に使はれて居ります。その他真空熔融法もあります。

### III 製鋼法とガスとの關係

扱てガスが最も問題になるのは、熔解作業の場合でありますから、近年各國各所の人々が熱心にこれが研究に従事され、少しでも正確に、少しでも詳細な測定へと心掛けてゐる次第であつて、物理化學の利用と相俟つて、製鋼冶金學の主力がこの方面に注がれてゐると申しても過言ではありませんかうした地道な努力が累積されて、製鋼法の堅實な進歩を來たすものでありませうが、一方に於ては現行の主なる製鋼法はガスの方面からみて、どんな相違があるのか、大局的に見定め進歩改善の方針を樹てる資料たらしめることも、現下の緊急事であらうと思ひます。その意味で酸性平爐、鹽基性平爐及び鹽基性電弧爐の三製鋼法に就て、私共の測定や經驗の範圍で大まかな比較を試みてみます。

先づ第一に酸性平爐であります。今まで何百回以上の



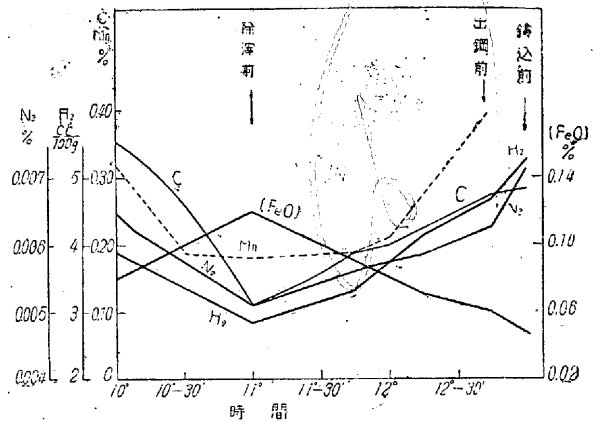
第1圖 酸性平爐に於けるガスの變化例

附加材料:

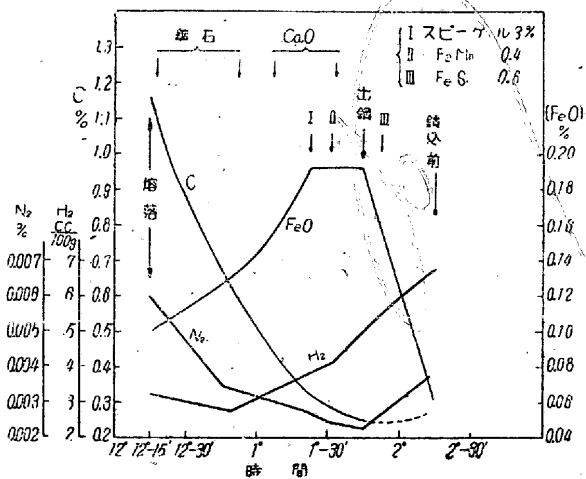
- I 本溪湖 1%
- II エキサム鉄鐵 1.5%, SiMn 0.2%
- III Fe-Cr 1.0%
- IV SiMn 0.2%, FeMn 0.6%, C 6kg

溶解を調べた大體の傾向は、第1圖と大同小異であります。即ち熔鋼中の水素と窒素はポイリングに依つて減ります。特に窒素は、ポイリングして居る間は、必ず減つて居り、脱炭期間が長いだけに、その絶対量も著しく僅少となります。唯差物をするると少し増加し、更に出鋼及び鑄込の時に空氣の混入により増します。ところが水素はポイリングをやつて居る間でもその後半期になると、殖える傾向があります。差物をして脱炭するやうになると、ぐつと殖えて來ます。酸素の方は、Cの下るに従ひ、増して來て、Cの最低の時が最高となり、その後脱炭剤の投入に依つて減少し、鑄込直前では普通 FeO として 0.05% 前後になります。つまり酸素が下るに従ひ、水素と窒素は殖える傾向であります。窒素の方は差物中に含まれてゐる窒素と、出鋼の時の空氣の捲込みだけの原因でありますから、簡單であります。水素の方は爐内雰圍氣中の水蒸氣が、スラッグを通して浸入するのでありますから、水分の含量、スラッグの性質、鎮靜の程度とその保持時間等に左右されるばかりで無く、大氣の溫度や、取鋼及び懸堰の乾燥等により、100g 中に含まれる水素量に普通 4~7cc の変化があります。以上が酸性平爐に於けるガスの變化す概観であります。これを他の製鋼法と比較すると、何と申しても變化が緩慢で、短い間に急激に變る様なことはありませんし、溶解毎の偏差も輕微であります。

當あります。そればかりでなく、ポイリングの後半から出鋼前にかけて水素の増加する割合が急速度であります。マンガン量を増したり溫度を高くすると、益々その傾向が著しくなるので、爐内脱炭を行ふときは、深甚なる注意を要します。この様に水素の増加に對して敏感なのは、スラッグの吸水性に因るものであります。水素の問題が酸性平爐と最も顯著に相違する點であることを認識して、置くべきだと思ひます。酸素は從來から考へられてゐる様に、鹽基性平爐は増し易いものです。即ち酸性平爐と同じC含量の時でも、FeO は倍も含まれてゐますが、出鋼の前後に十分量の脱炭剤を加へると、鑄込直前の FeO は酸性平爐と殆ど變りがありません。つまり單純なる脱炭の意味では鹽基性平爐鋼も酸性平爐鋼と同等であります。



第3圖 鹽基性電弧爐に於けるガスの變化例



第2圖 鹽基性平爐に於けるガスの變化例

電弧爐は溶解の方法で非常に變つて居るやうですが、第3圖は、私の所でやつた大體の傾向です、やはり酸化期には窒素も水素も下つて居りますが、水素の下り方は鹽基性平爐よりも良好であります。これは爐内雰圍氣の相違であらうと思ひます。(發生爐ガスを使用する平爐では、約0%の水分を含んでゐる)。還元期に水素の増すのは、衆知の通りであります。造滓剤の種類や、作業法の如何により増し方に非常な違ひがあります。良く注意した操業法の水素量は、酸性平爐鋼よりも僅少となります。窒素も還元期に増しますが、その増加量は必ずしも著しいものではありません。カーバイドスラッグから入る窒素だけでは、電弧爐鋼の窒素量が平爐鋼の倍以上も含まれてゐる原因を説明することは出来ませんが前に述べました様に、脱炭時間が短いので、窒素の逃げる絶対量が少いことを併せ考へれば、了解することが出来ます。従て電弧爐で窒素の少い鋼を作らねばならぬ特殊の事情を生じた時は脱炭時間を特に長くする工夫を加味する必要があります。

次に鹽基性平爐ですと、やはり脱炭反應の進むに従つて窒素はよく下ります、その後附加材料及び空氣の捲込みで増しますが、唯酸性平爐と較べてポイリングの時間が短いので脱炭反應は激烈であるにも拘らず、最低窒素量は、到底酸性平爐には及びません。水素の方も、ポイリングで減るのが普通であります。初めから少しも減らないことも相

以上で各製鋼法のガスの變化を概説したのでありますが、それを更に一括したものが第2表であります。即ち酸性平爐法は、突飛な變化が少いから、少し位下手をやり、或は時間を掛けたりしても、さうひどく悪いものは出ないと思ひます。鹽基性平爐法は脱酸よりも、寧ろ注意すべき點は、水素が非常に増し易い點であります。電弧爐法は作業法の變化に敏感で、作業方法を少し變へることに依つて、非常に良くもなるし、悪くもなると云ふ性質のものではないかと思はれます。

第2表 熔解法とガスとの關係

熔解法	ガスに対する概評	改良の一目 標
酸性平爐法	突飛な變化が少い	1. 迅速精鍊と強制脱酸の活用 2. 介在物の迅速除去法
鹽基性平爐法	水素が増し易い	1. 水素の増加を防ぎつゝ、脱酸及び合金成分の添加法 (非吸濕、非酸化性スラッグ、無水素ガスの使用等)
電弧爐法	作業法の變化に敏感	1. 吸水性活滓剤の再吟味 2. 介在物(特に $Al_2O_3$ 系)の積極的除去剤探究 3. 還元期スラッグの迅速造成

この様な特徴を眺めて、今後どう言ふことをやるべきかと言ふ私見を申し上げます。先づ酸性平爐に於ては、突飛な變化が少いだけに、時間が非常に長く掛るので、これを能率良く熔解する爲には、どうしても迅速精鍊と云ふものに力を入れるべきと思ひます。迅速精鍊で若し工合の悪い所は、マンガンの利用及び強制脱酸で補ふ様にします。この方針で既に相當の實驗成績を挙げましたが、皆さんの優秀なる智慧でやれば、行く行くは酸性平爐が鹽基性平爐に近い時間で、良いものが出来る様にならうと思ひます。唯問題として残るのは介在物の迅速除去であります。今まで脱磷劑とか、脱硫劑とか言ふものは、考究されてゐて、例へば銑鐵では、ソーダ灰を利用して硫黃の積極的除去に成切してゐますが、介在物の吸着除去剤に就ては、餘り聞いて居りません。出鋼の時に鍋に、適當な介在物吸収剤を投入して、スラッグアウト出来ましたならば、熔解と云ふものは根本的に楽になるのではないかと思つて、私共も多少研究して居ります。

鹽基性平爐の方では、水素が増し易いと云ふことに注目して置くことが必要であります。元來鹽基性平爐では、燐や硫黃の多い材料でも使ひ得ることが、最大の特長でありますから、最近はこの爐で酸性平爐で作る様な高級鋼を作らうと言ふ強い希望が持たれて居ります。その場合に、合金元素の添加法、温度の調節、熔鋼の均質化及び脱酸法等の重要な問題もありますが、特にこの水素増加に對する

防止策を講じなければ、根本的の解決は出来ないと思はれます。その爲には水素がどう言ふ條件の時に増し易いかを能く見極めて、その對策を克明に樹て、行くことが必要であり、更に根本的には水分を吸はなくて、酸化力の割合少いやうなスラッグを考へて利用するか、或は水素や水分を含まない燃料ガスを作つて使用する所迄、行くべきかと思ひます。無水素ガスの有効なことは、私も中間試験ではつきり認識致しました。

電弧爐は、未だ十分に研究して居りませんが、作業法の變化に敏感でありますから、人爲的手段の巧拙が、端的に現れるものであります。今後の研究問題としては、燒石灰やコークスの如な吸水性のものを他のものを、他のもので代用することも考究してみる必要があります。又一般に電弧爐鋼には、アルミナ系の微細介在物が極めて多量でありますから、これを吸着除去する熔劑添加を考へることも重要であります。氷晶石はアルミナを容易に溶かすものですから、氷晶石又はこれに類似の性質を有するものを取鍋に添加して、アルミナ系介在物が除去出来れば、非常な進歩であると思ひます。尙還元期のスラッグが熔製されるのに未だ時間がかゝり過ぎる傾向があります。最近學振案の熔解法や、ドイツ式熔解法と稱する有益な方法などが普及されつゝあつて、相當改良されてゐる様であります。更に優秀なる作業法の生れる餘地があらうと思はれます。

熔解の方はその位にして、次はこれ等3種の熔解法で造られた鋼はガスの點からみてどの程度の相違があるか問題であります。この比較は簡単な様であります。甚だ困難で、一概に述べることは出来ないのですが、同一鋼種に就て今迄調査した結論的の一例を示せば、第3表の如くであります。

第3表 鋼塊のガス量比較例(C.3, Ni3, Cr.8)

	ガス量%			酸化物(サンド)量%				
	O <sub>2</sub> (水素還元法)	N <sub>2</sub> (×1000)	H <sub>2</sub> (×10000)	含量	平均組成			
					SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
酸性平爐鋼	0.005~ .010	1.8~4.4	3.5~6.0	0.015	71	4	8	17
鹽基性平爐鋼	0.006~ .012	2.9~5.6	4.8~8.7	0.019	37	11	6	46
電弧爐鋼	0.005~ .010	4.1~8.3	3.8~6.9	0.013	19	7	11	63

第3表に示した様に、水素還元法による酸素量は、何れも大差ありません。窒素は電弧爐鋼が最も多く、酸性平爐鋼は最低であります。この窒素を分析すれば、電弧爐鋼かどうか判定されます。水素は熔解作業の適否、その他で著しく違ふのですが、一般に鹽基性平爐鋼が最大量を

示し、他の2種は大體同等とみられます。鹽基性平爐で特殊鋼を不注意に造りますと、100g中に10cc位の含量に上り、水素の爲に氣泡が出来たり、鍛延で疵が出来たりすることがあります。次に非金屬介在物の主因をにしているサンドの方面では、平爐鋼が電弧爐鋼に比して幾分多い傾向はありますが、鋼塊の大小にも因ることが多い様です。唯サンドの組成に於て、酸性平爐鋼は $\text{SiO}_2$ が主成分なのに反して、電弧爐鋼は $\text{Al}_2\text{O}_3$ が主成分であります。この點も電弧爐鋼かどうかの判断をする資料になります。

#### IV 酸素の存在状態

併せてこれ等の酸素、窒素、水素の3ガスが、鋼の中にどんな状態で含まれて居るかを知ることは、ガスを軽減したり、その影響を考究する場合に緊要なことでありますから、注目すべき二三を述べてみます。

先づ熔鋼の中にある酸素は、どう云ふ恰好で居るかを考察する資料として、第4表を例示致します。即ち熔鋼を汲み出して、そのまま凝固させれば、差物前の如き吹き易い熔鋼も、出鋼前の如き脱酸鋼も、水素還元法による酸素量( $\text{FeO}$ )に大差を示さず、唯サンド量に顯著な違ひがあるだけであります。然しこれは、熔鋼内に於ける酸素の本當の形ではありません。例へば真空採取法で、 $\text{FeO}$ を $\text{CO}$ の形として捕集する方法を採りますと、表に示す様にサンドは極めて微量になつて、大部分が $\text{CO}$ ガスに變ります。つまり熔鋼中の大部分の酸素は情況によりサンドとなつたり、或は $\text{CO}$ となつたりする形のもの、即ち $\text{FeO}$ であることが判ります。その他は、サンドとしての酸化物、熔解してゐる酸化物及び熔解してゐる $\text{CO}$ ガスなどがあります。

第4表 熔鋼中の酸素(酸性平爐鋼)

時 期	成 分			普通採取試料%		真空採取試料%	
	C	Si	Mn	水素還元法による $\text{O}_2$ ( $\text{FeO}$ , $\text{CO}$ )	サンドとしての $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等	$\text{CO}^*$ とし て捕集せる $(\text{FeO}, \text{CO})$ の $\text{O}_2$	サンドとしての $\text{O}_2$
差物前	.19	.08	.07	0.007	0.018	0.017	0.003
出鋼前	.26	.26	.55	0.006	0.009	0.006	0.004

\*1. 凝固の際に $\text{FeO} + \text{SiO}_2$ の反應が著しく進む

\*2. 試料採取の際に $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{CO}$ の反應が著しく進む

結局酸素の形は…… $[\text{FeO}]$ ,  $[\text{CO}]$ ,  $[\text{サンド}]$ ,  $[\text{溶解サンド}]$

次に固鋼中の酸素は、第5表の如く、介在物系、固溶系及び $\text{CO}$ ガスの3種類にならうと思ひます。このうち、介在物の形で含まれる酸素が、大部分であることは、真空熔融法で測定した全酸素量と、サンドとして測定した酸素量とが略一致してゐる點からみて、大過ないところであります。

つまり脱酸鋼材の全酸素量は、主としてサンドの多少により變化致します。然し急冷された小鋼塊や、酸素の多い鋼の場合には、顯微鏡でも認め難い固溶状態とみられる酸化物が多量含まれてゐます。例へば第5表(2)に示した様に、ヨードアルコール法で鋼中の全酸化物を分析すると、硝酸法よりも常に高く出ます。これだけなら不思議ではありませんが、高くでる酸化物が、今迄考られてゐた $\text{FeO}$ や $\text{MnO}$ でなくて難溶性と思はれてゐた $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ であります。森脇氏の鹽素法でも、同様な成績を示しています。これ等の酸化物は顯微鏡では認められませんから、非常に微細なるものになつて分散してゐるか、或は寧ろ固溶してゐるものと思はれます。更に面白い現象として、誰でも直ぐ試験出来るのは脱酸剤を含有する熔鋼を汲み出して、小鋼塊を造り、その一部に就て直ぐ、測酸法でサンドを分析しますと、表示の如く、その酸化物分析値は一般に低いのですが、この鋼塊を加熱鍛練してから、同様に分析すると、必ず前よりも高くなつて來ます。この高くなる酸化物は、やはり $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ でありますから、鍛練により折出凝集して硝酸法で測定される形に變つたものと思はれます。何れにしても、鋼の中には形が變つたり移動したりする様な $\text{SiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ が豫想以上に多く含まれ易いことは、注目すべきことと存じます。ゆつくり凝固した大型鋼塊では、このやうな酸化物は少くなります。

今一つ鋼に含まれてゐる酸素の種類として、 $\text{CO}$ ガスがあります。昔から中性の鹽類溶液で鋼を溶解して、吸収されてゐた $\text{CO}$ ガスを分析する方法が行はれてゐますが、あの方法は、私共の實驗では、全く信用され難いもので、測定された $\text{CO}$ ガスは大部分2次的原因で測定の際に生成されたものであります。又真空熔融法、或は真空加熱法で鋼の酸素を分析すると、多量の $\text{CO}$ が出ますが、これも測定の際に生成されたものですから、元の鋼に $\text{CO}$ ガスとして含まれてゐたかどうかは判りません。ところが、水銀槽の中で、常温で鋼を細粉化する特別の装置を作つて、豫備的試験を最近やつて居りますが、水素及メタンガスと共に、少量の $\text{CO}$ ガスが捕集されて參ります。装置を順次改良して居りまして、未だ皆さんに推奨し得る迄完成しませんが、今迄の測定成績の一傾向を示せば、第5表中の(3)の如きものであります。即ち熔鋼を急冷した固鋼中には、確に $\text{CO}$ ガスが含まれてゐて、 $\text{Al}$ の如き強い脱酸剤を加へても還元され難いし、減少も致しません。100g中に1cc以下ですから、この $\text{CO}$ ガスの爲に氣泡が出来程では

第5表 固鋼中の酸素

(1) 介在物系の酸素 (大部分の酸素はサンドとして含有される)

鋼種	化学成分%			真空熔融法によるO <sub>2</sub> %	サンドとしてのO <sub>2</sub> %		水素還元法によるO <sub>2</sub> %
	C	Si	Mn		サンド量	O <sub>2</sub> 換算値	
炭素鋼 (平爐製)	.31	.25	.55	0.0086	0.0133	0.0066	0.0015
Ni-Cr鋼 (平爐製)	.25	.26	.43	0.0074	0.0152	0.0079	0.0038
炭素鋼 (高周波爐)	.65	.04	.11	0.0083	0.0242 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 多し)	0.0119	0.0044

(2) 固溶系酸化物 (顕微鏡でも認め難い酸化物が相當ある) 特に SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に注目を要する

鋼種	化学成分%			分析法	酸化物分析値 %				
	C	Si	Mn		含量	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
炭素鋼溶鋼 試料 (鑄込前)	.62	.21	.65	硝酸法 ヨード法	.017	.005	.003	.001	.008
					.058	.024	.007	.006	.021
炭素鋼塊 (10t 頭部)	.22	.19	.52	硝酸法 ヨード法	.026	.015	.003	痕跡	.008
					.039	.021	.006	〃	.012
低炭素鋼 (實驗室小鋼 地森照氏)	.11	.28	.02	硝酸法 鹽素法	.0182	.0093	.0001	0	.0080
					.0377	.0170	.0018	0	.0154
Ni-Cr鋼 出鋼前	.27	.24	.78	硝酸鋼塊法 鐵球法	.0146	.0090	.0001	.0014	.0041
					.0217	.0125	.0002	.0027	.0063

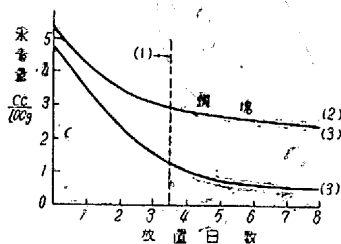
(3) CO ガス

測定法	鋼種	CO cc/100g
常温の水鋼中で真空下の細粉化を行ひ(50g)捕集せるガス中のCO	Cr-Mo 鋼出鋼前試料	0.95
	同上 Al 0.5% 添加	0.85
	同上 鍛鍊後	0.40
	鹽基性平爐炭素鋼塊	1.35

ありませんから、CO の溶解限は越してゐないものと思はれます。鍛鍊すれば、CO は更に減少するので、注意して分析しなければなりません。偶然かも知れませんが、鹽基性平爐鋼を強制脱酸した鋼塊中の CO ガス分析値は、幾分高く出で居ります。若しこの値が眞の傾向を示すものとするれば、鋼質研究上、有益な手掛りになると存じます。兎に角固鋼中にも微量ではありますが、CO ガスが含まれてゐるので、先づ正確な測定法を考案して、この方面を開拓すれば鋼質や気泡を探究する上に於て、極めて有意義であらうと思ひます。

### V 水素の存在状態

水素に関しては、先刻三井さんより詳細な御話があつたので、實際の1例を述べるにとどめます。元來水素は原子容量も小さいし、化合物も作り難いので、鋼の中では常に原子容量も小さいし、化合物も作り難いので、鋼の中では常に原子的に固溶、又は溶解してゐるものと考へて居りましたが、實際の鋼材に於ける水素の舉動は、必ずしも一樣ではありません尤も熔鋼中の水素は、單に溶解してゐると考へて差支へ無いが、凝固後の鋼中では、第4圖の如き傾向があります。



試片: 15×60mm

残存水素: (1) 固溶水素

(2) 空隙中の分子水素

(3) 水化物

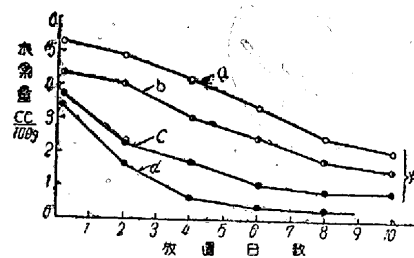
(4) 水化物

第4圖 鋼中の水素減少 (常温放出) 状況

即ち鋼塊の同一位置から水素を逃がさぬ様に幾つもの試片を作つて、常温に放置して置きますと段々水素量が、減つて來ますので、その残存水素量を測定しますと初めの間は急激に減少しますが或る程度経つと中々減りません。同じ鋼塊の半分を少し鍛造して、(鍛造比約 2) その中から同様に切出した試片の水素は、鋼塊そのままよりも非常に速く逃げます。

この2例から、逃げ易い水素は、原子的に固溶してゐるものと考へられ、逃げ難い水素は、水化物の如き形をなしてゐるものと、結晶粒界や微細なる空隙に析出してゐる分子状水素であらうと思ひます。後者の形の水素は鋼塊そのままには非常に多いことになります。

次に同じ様な鍛材に含まれた水素も、合金元素の種類及び含量により逃げ出し方に非常な遅速があります。このことは既に三井さんのお話で十分に御聞きのこととありますが最近特殊元素を多く含んだ特殊鋼や、代用鋼が盛んに取扱はれるので、御参考迄に實用鋼の1例を示しますと、第5圖の様であります。



鍛材試片に 1000°C で水素を飽和せるもの

A: 擴散の難易 水化物 脱炭空隙

a: Mn-Ni-Cr-Mo 鋼(1-1-1-0.5)

b: Ni-Cr (3-0.1)

c: Ni-Cr-Mo (1.5-1-0.5)

d: Ni-Cr (1.5-0.3)

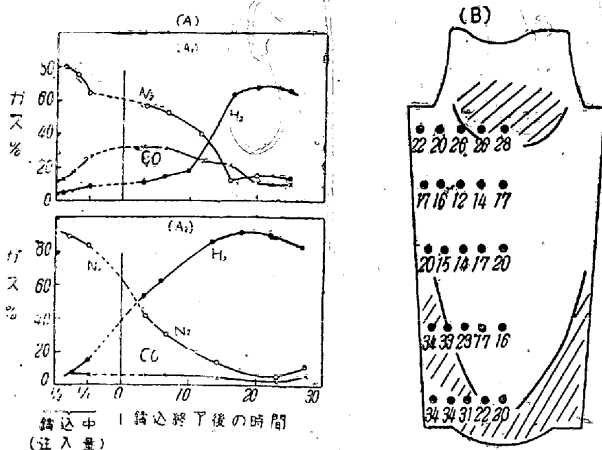
第5圖 鋼種と水素減少(常温)状況

即ち低ニツケルクロム鋼と、普通のニツケルクロム鋼とを比較すると、後の方が遙に水素が逃げ難いし、マンガンを増したニツケルクロム—モリブデン鋼は然らざるものに比して水素を保持する力が強いから、鍛鍊以後の熱的取扱ひにも注意すべき點であります。

### VI 窒素の存在状態

最後に窒素であります。熔鋼中の窒素は前に述べた様にポイリングで非常に逃げ易いから、簡単に溶解してゐるものと思はれます。又鎮靜した熔鋼でも、温度が低下したり、減壓されると、窒素の方が水素よりも逃げ易い實例と

して第6圖の如くドイツで試験した例があります。



A: 鑄込及凝固中の逸出ガス (Klinger)  
 A<sub>1</sub>: 半鎮靜鋼 (鹽基性平爐)  
 A<sub>2</sub>: 鎮靜鋼 ( " )  
 B: 鋼塊の窒素 (4t) % × 1000  
 第6圖 熔鋼中の窒素

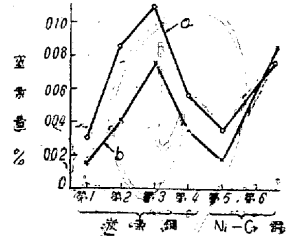
即ち鎮靜鋼でも、半鎮靜鋼でも、熔鋼面から逃げるガスには、窒素が最も多く、水素は少いのです。凝固が進むにつれて、今度は逆に水素が逃げ易くなつて、窒素は出ません。この點は注目すべきことであつて、この現象があるので、第6圖の右側に示した様に鋼塊の窒素は、相當に偏析があつて、ゆつくり凝固した部分は、周邊部に比較して、窒素量がずつと減少してゐます。

凝固後の鋼中の窒素は、固溶體と窒化物の兩方に別れてゐる筈ですが、實用鋼の場合には、總て窒化物として取扱つても差支へない様であります。例へば第7圖の左側に示した様に全窒素量を測定する真空熔融法と、窒化物を分析する酸溶解法と比較しても、殆ど同等であつて、寧ろ後者

の方が窒素分析値としては良好の様であります。

a: 酸溶解法 (學振法)  
 b: 真空溶解法  
 熱處理による變化 (Ni-Cr 鋼)

鋼塊	窒素分析値%	
	HCl 可溶部	残渣中
焼入のまま	0.0028	0.0013
焼入戻	0.0042	痕跡
同一熔鋼に Al 0.5% を加へ焼入戻	0.0011	0.0033
	0.0044	痕跡



第7圖 固鋼中の窒素

尙アルミニウムその他二三の金屬は、安定な窒化物を作り易いことや、クロムを含有する鋼中の窒素は、熱處理によつて炭化物中に移動することなどは、早矢土、胡田兩氏が研究されてゐますが、面白い現象ですから、第7圖の右側に例示して置きました。

## VII 結 言

鋼とガスとの關係に就ては、古くから注目され、現在も極めて重要な問題として盛んに研究されて居りますが、測定や研究方法が厄介なので、未だ一般的な結論もついて居りません。然しこの戦時下では、今迄の知識を曲りなりに纏めて、製鋼作業改善に資するの必要に迫られて居りますので、茲にその一端にもならばと思つて、各製鋼法に於けるガスの變化の傾向を大觀して、今後の改善に關する私見を述べ、更に鋼中にガスが存在する状態に就て、注目すべき二三を示して、御参考に供した次第であります。皆さんの御指教を頂きたいと存じます。

## 翻 譯

### マンガン及び珪素の反應 (I)

(H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse Bd. II: Die Reaktionen von Mangan und Silizium S. 95~105)

塚 田 泰

#### I. 概 説

酸性の製鋼法に於ては、マンガン及び珪素の化學作用に關する法則は、極めて密接に關聯してゐるから、重複を避ける爲に、兩者の反應を纏めて取扱ふ必要がある。鹽基性煉

業に於ては、珪素は操業の初期に既に燃焼してしまふからその反應は、脱酸を除けば、以後の溶解の經過に、もはや實質上の意義を有しない。脱酸に就ては別の章で取扱ふことにする。従つてトーマス轉爐や、普通の鹽基性平爐に於ける珪素の酸化還元に關する熔鋼—鋼滓間の相互作用は、あ