

これは 20kg 鋼塊に於ては、高温度に於て析出した FeO 滴粒、即ち冷却脱酸生成物は殆ど完全に分離してゐることを示すものである。

XII 結 論

- 1) 高温度に於て熔融せる鐵と FeO よりなる鋼滓との關係を明かにした。熔融せる鐵は FeO 滓に覆はれてゐる場合平衡に近い酸素を吸収する。この場合の飽和溶解度が測定せられた。
- 2) 温度による溶解度の變化は一つの曲線となり Hertzy の結果の如き直線ではない。又、大部分 FeO よりなる鋼滓の下に於ても、鐵中の酸素溶解量は鋼滓中の FeO の割合に比例する。
- 3) 熱分析によつて酸素の少量を溶解せる鐵の凝固温度を測定し、又、前記熔鐵に於ける酸素の溶解度曲線の決定に依り、Fe'-O 状態圖を完成した。これに依て鋼塊及び鋼滓に起る種々の現象を説明し、又 FeO の分離状況を理論的に明かにした。
- 4) 酸素を多量に吸収した鐵が、冷却凝固するに當り、FeO を滴粒として分離する状況を明かにした。冷却速度が遅い場合は、酸素は殆ど完全に分離する。普通鋼塊中の FeO 滴粒は凝固に際して分離せるものである。
- 5) 熔融鐵と酸素吸収及び分離を三つの段階に分けて、これを脱酸の基本型式とした。
 - (i) 爐内脱酸。鋼滓中の FeO の量により決定する。
 - (ii) 冷却脱酸。酸素の飽和溶解度曲線に沿ふて起る。
 - (iii) 鋼塊脱酸。偏晶反應の進行に伴ひ、酸素含量少き δ 鐵を晶出し FeO を分離浮上す。

6) FeO 滓中にも鐵が溶解し、鋼滓の冷却と共に鐵を析出することを認めた。これより高温度から析出した FeO 滴粒中に鐵粒の存在する原因を説明した。

終りに臨み、本研究に就て御指導下さつた 社長渡邊博士並びに本多、村上兩先生に謝意を表す。

文 獻

- 1) C. H. Hertzy u. G. R. Fitterer: Min. Met. Bul. No. 34
- 2) F. Körber u. W. Oelsen: St. Ei. 52(1932) S 135/142
- 3) F. Kang u. F. Scheil: Arch. Eisenh. 12(1938/39)481/484
- 4) F. Körber u. W. Oelsen: Mt. K.-W. Inst. Eisenforsch. XIV (1932) 181~204
- 5) H. Schmidt u. H. Schweinitz: Mit. K.-W. Inst. Eisenforsch. 7 (1925) 99/104
- 6) 海野: 鐵と鋼 23 (1937) 644~55
- 7) N. L. Bowen u. F. F. Schairer: Amer. Jour. Sci [5] 29 (1935) 151~217
- 8) R. Vogel u. E. Martin: Arch. Eisenh. 6(1932/33)109/111
- 9) Kohsenhein, Tritton u. Hanson: Jour. Iron St. Inst. 110 (1924) 85/121
- 10) 矢島: Sci. Rep. Tohoku, Anniversary Volume to Prof. K. Honda, Oct. (1936) 581/603
- 11) H. Schenck u. E. Hengler: Arch. Eisenh. 5(1930/31) 209/214
- 12) F. Kanz. u. E. Scheil: Arch. Eisenh. 12(1938/39)481/484

鐵の新しき AN 變態に就て

(日本鐵鋼協會第 29 回 講演大會講演 昭 18. 4. 於東京)

早 矢 仕 功*

ON THE NEW TRANSFORMATION OF IRON AT 1137±4°C

Isawo Hayashi.

SYNOPSIS:—The author informed in 1941 of the discovery of a new transformation of iron at 1137±4°C by various chemical methods. The new transformation was confirmed in the present paper by the following two methods: (1) by the measurement of the vapour pressure of iron and (2) by the measurement of the thermoelectromotive force of Fe-Pt thermocouple.

I 緒 言

著者は昭和 15 年高温度に於ける鐵の窒素吸着並に吸収に関する研究により、鐵の窒素吸着及び吸収量は 1100°C と 1150°C との間に於て飛躍的に増加することを發見し、尙、同年その研究を補足し、更に昭和 16 年 10⁻⁶mm Hg 程度の高度真空中にて、純鐵に對する炭素の溶解度を測定せるに、1133°C と 1142°C との間に於て、溶解度曲線に飛躍のあることを認めた¹⁾。これらの事實より著者は、鐵は 1137±4°C に化學親和力に関する變態を有する

ものであると決定し、この變態は鐵の窒素吸着並に吸収の研究に依て初めて認知せられたので、その研究を記念するために、窒素の元素記號 N を採つて AN 點と命名した。

その後三島教授、相山氏²⁾は 1140°C 附近に於て、鐵の高温度酸化量の温度係數に飛躍的變化あることを認められた。

本論文は更に進んで、物理的の二つの方法に依て、即ち鐵の蒸氣壓及び Fe-Pt 熱電對の熱起電力の測定に依り、その變態の存在を確證せんとしたものである。

II 各温度に於ける鐵の蒸發量測定

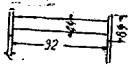
1. 供 試 材

- 1) 三島、相山: 鐵と鋼 29 (昭 18) 218

* 北海道帝國大學工學部生産冶金工學科教室

- 1) 早矢仕: 鐵と鋼 26 (昭 15) 101
- 2) 早矢仕: 鐵と鋼 26 (昭 15) 884
- 3) 早矢仕: 鐵と鋼 27 (昭 16) 572

購入せる儘のアルムコ鐵丸棒より、第1圖の如き形状の試料を製作し、それを水素氣流中にて 1050~1100°C に 50h 加熱したる



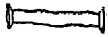
第1圖

後 10⁻⁶mm Hg 程度の真空中にて、1450°C に 19h 加熱し、高度の純化を行つたものであつて、顯微鏡的に殆ど完全に非金屬介在物を認めず、その化學成分は第1表の如きものである。

第1表

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	O ₂	H ₂	N ₂
0.005	0.012	0.006	—	—	0.02	0.01	0.007	0.0065	0.0000	0.0000

尙この第1圖の如き試料を高温度に、長時間加熱すれば主として鐵の蒸發のため、軸の直径も兩端の輪の厚みも、共に減少し、且軸は少しく歪みを生じ、第2圖のスケッチの如き形状となる。



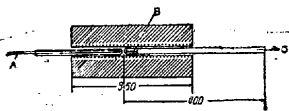
第2圖

これを鐵の蒸發實驗の試料⁶⁾に供した。

2. 實驗方法

上記第2圖の如き試料を一端を熔封せる硬質磁製管中に装入し、Pt-Ir 線抵抗爐にて各温度に 10⁻⁶mm Hg 程度の高真空中で、一定時間加熱し、鐵の蒸發量をその試料の重量減少より測定した。

第3圖はこの實驗装置である。



- A: Pt-Pt. R1 熱電對
- B: 試料
- C: 眞空ポンプ

第3圖

3. 實驗結果及びその考察

第2表は 975~1275°C、各温度にそれぞれ 5h、第3表は 1200~1450°C 各温度にそれぞれ 30mn、加熱した場合の鐵の蒸發量及び

第2表

加熱温度°C	加熱時間h	鐵の蒸發量 g × 10 ⁻⁴	log. g
975	5	2	0.3010
1000	5	2	0.3010
1025	5	2	0.3010
1050	5	2	0.3010
1075	5	2	0.3010
1100	5	2	0.3010
1125	5	2	0.3010
1150	5	10	1.0000
1175	5	12	1.0792
1200	5	16	1.2041
1225	5	20	1.3010
1250	5	28	1.4472
1275	5	43	1.6335

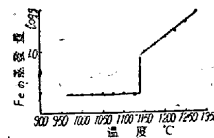
⁶⁾ 購入の儘のアルムコ鐵の化學成分(%)は C 0.028, Si 0.013, Mn 0.025, P 0.005, S 0.025, Cu 0.06, Cr 0.02, Al 0.007, O₂ 0.0765, H₂ —, N₂ 0.0068 これを高度の真空中に 1450°C で 12 h 加熱せし結果は C 0.005, Si 0.011, Mn 0.006, P —, S —, Cu 0.02, Cr 0.01, Al 0.010, O₂ 0.0068, H₂ 0.0000, N₂ 0.0000 となり、Fe 以外の諸成分の蒸發量は、1450°C の高温に於てすら 1450°C に 12h 以上加熱後は本實驗に對しては無視し得ることを認めた。従つて本實驗に於ける眞空加熱に依る重量減少は、凡て Fe の蒸發に基くものとして差支へなきものである。尙參考のために本實驗の試料の完成するまで、即ち 1450°C に合計 19h 加熱せる場合の試料の重量減少は次の如くであつた。第1回加熱 1450°C × 3h, 0.0523g; 第2回 1450°C × 3h 0.0459g; 第3回 1450°C × 3h, 0.0588g; 第4回 1450°C × 4h, 0.0597g; 第5回 1450 × 3h, 0.0539g; 第6回 1450 × 3h, 0.0546g

その對數を示すものである。これ等の表に依り加熱温度に對する鐵の蒸發量の對數を圖示すれば、975~1275°C は第4圖、1200~1450°C は第5圖の如くなる。

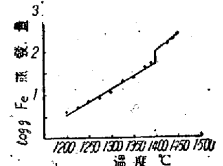
第3表

加熱温度 °C	加熱時間 mn	鐵の蒸發量 g × 10 ⁻⁴	log. g
1200	30	4	0.6021
1225	30	5	0.6990
1250	30	7	0.8450
1275	30	8	0.9031
1300	30	11	1.0414
1325	30	19	1.2788
1350	30	24	1.3802
1375	30	40	1.6021
1390	30	50	1.6990
1415	30	126	2.0998
1425	30	147	2.1671
1440	30	190	2.2788
1450	30	264	2.4216

この第4~5圖に依り鐵の蒸氣壓は、1125°C と 1150°C との間及び 1390°C と 1415°C との間に不連続點のあることが認めら



第4圖

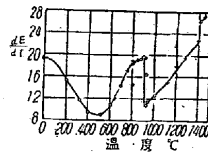


第5圖

れ、前者は著者の所謂 AN 變態を示すものであり、後者は A₁ 變態に基くものであると考へられる。

III Fe-Pt 熱電對の熱起電力の測定

Fe-Pt 熱電對の熱起電力測定は始め、Burgess, Scott⁶⁾ 後に Goetz⁷⁾ が既に行ひ、その結果は第6圖の曲線の如くであつて、



- Burgess u. Scott
- + Goetz
- Fe-Pt 熱電對の熱起電力 (μV) の温度に依る變化

第6圖

Fe-Pt 熱電對の熱起電力の温度に依る變化は、A₂ 點に於て曲線の走向の變化があり、A₃, A₄ 點に於て著しい不連続性を示してゐる。然し著者は更に精密なる測定を行へば、その曲線に AN 點に於ける不連続點をも認むるに相違なきことを確信し、以下述ぶる所の實驗を行つた。

1. 供試料

購買の儘のアルムコ鐵丸棒より徑 1mm, 長さ 1000mm の鐵線を作り、これを最初水素氣流中にて 1050~1100°C に 3h 加熱後 10⁻⁶mm Hg 程度の高度真空中にて 1450°C に 3h 加熱せるもの

⁶⁾ G. K. Burgess u. H. Scott: Bull. Bur. Stand. 14(1918/19) 15. J. Iron Steel Inst. 94 (1916 II) 258. C. R. Acad. Sci., Paris, 163 (1916) 30

⁷⁾ A. Goetz: Physikal. Z. 25 (1924) 562

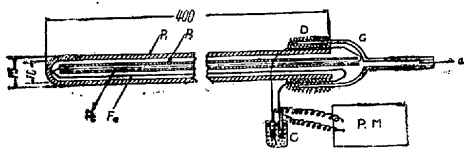
で、顯微鏡的に殆ど完全に非金屬介在物の粒子を見ないのであつて、この試料にあつては、化學分析を行はなかつたが、その化學成分は上記鐵の蒸氣壓測定に用ひた試料と同じ位のものであらうと考へる。

Pt 線としては徳力本店製の Pt-Pt-Rh 熱電對用の徑 0.5mm のものを使用した。以上兩者の一端を硼砂を用ひて酸化を防ぎ電弧熔接した。この電弧熔接のために熔接部分、又その附近に生じた多少の酸化皮膜を除去するためには、矢張り 1450°C 迄高度の眞空中に一度加熱し、直ちに電流を切斷して爐冷する方法を採つた。

2. 實驗方法

實驗裝置は第3圖に示す如きもので、一端熔封せる内徑 10mm、外徑 15mm、長さ 400mm の硬質磁製管に、第7圖の如く Fe-Pt 熱電對を挿入し、その熱電對の引出口には硝子蓋をはめ込み、その硝子蓋と磁製管との間隙は、デコチンスキーセメントにて十分氣密に密封した。これを爐の一端よりその中央部まで挿込み、爐の他端よりは同質同形の硬質磁製管中に、Pt-Pt-Rh 熱電對を挿入したるものを挿込み、以上の兩磁製管が第3圖の如く爐の中央部にて接着する如くした。次にそれ等の Fe-Pt 及び Pt-Pt-Rh の兩熱電對をそれぞれ1組の電位差計に連結した。

次に Fe-Pt 熱電對を裝入せる方の磁製管を、 10^{-6} mm Hg 程度の眞空に保持しつゝ溫度を上昇し、1450°C に達せしめたる後、直ちに電流を切斷し爐冷し、約 1000°C に達したる時爐を引き抜きて空冷した。この操作は既述の如く、Fe と Pt 線とを熔接す

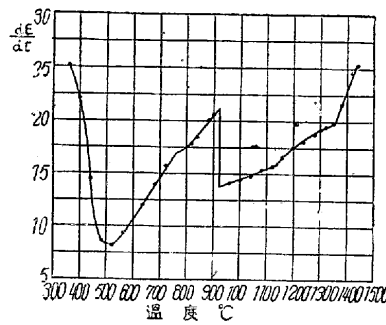


第7圖

P₁: 磁性管 P₂: 白金線保護管 D: デコチンスキーセメント密封 G: ガラス蓋 C: 冷接點容器 P.M.: ポテンシヨメーター a: 眞空ポンプ

場合に生じた僅少の表面酸化物を除去する目的である。

かくの如くして、實驗の準備が完了する。尙溫度上昇速度は 3 min に 1mV の割合とした。



第8圖 Fe-Pt 熱電對の熱起電力 (μV) の溫度による變化

の溫度はそれぞれ大體 770°C, 930°C, 1130°C 及び 1330°C である。こゝで興味あることは、AN 變態點の現れ方が A₁, A₂ と異り A₂ 變態點と同様に曲線の走向の變化に依つて知り得ることである。

IV 總括

以上2種類の實驗に依り、1137±4°C に於ける著者の所謂 AN 變態は著者の曾て行ひたる、窒素及び炭素の溶解度測定の如き、或は三島博士並に相山氏の行ひたる酸化現象の測定の如き、化學的方法のみならず、物理的方法に依ても亦確認された次第であつて、これ以外普通に鐵の變態を認知するために用ひらるゝ磁氣分析、電氣抵抗測定、熱膨脹測定等の方法に依ても從來行はれたるよりも精密にして、入念なる實驗を行へば必ずや認知し得るものなることを確信するものである。従つて以後この變態を化學變態と稱することをやめて單に鐵の新しき AN 變態と稱することにしたと思ふ。

尙この變態は恐らく結晶構造の變化は伴はないから、その點に於ては A₂ 及び A₁ 變態とは異なる。これは 770°C 附近に於ける A₁ 變態に對應するものであつて原子自體の變態即ち Intra-atomic Transformation に屬するもので、この種類の變態の特性として

第4表

<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV	<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV	<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV	<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV	<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV	<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV	<i>E₀</i> mV	<i>E_m</i> mV
2.000	1.923	6.000	7.446	8.500	10.658	10.500	13.393	12.500	15.623	14.000	17.566	15.500	19.624
2.200	2.277	6.200	7.626	8.600	10.822	10.600	13.485	12.600	15.770	14.100	17.697	15.600	19.789
2.400	2.703	6.400	7.805	8.700	10.982	10.700	13.589	12.700	15.872	14.200	17.830	15.700	19.952
2.600	3.050	6.600	8.039	8.800	11.135	10.800	13.703	12.800	15.985	14.300	17.953	15.800	20.112
2.800	3.481	6.800	8.288	8.900	11.287	10.900	13.812	12.900	16.119	14.400	18.104	15.900	20.270
3.000	3.909	7.000	8.556	9.000	11.438	11.000	13.897	13.000	16.230	14.500	18.239	16.000	20.450
3.200	4.318	7.100	8.702	9.100	11.602	11.100	14.022	13.100	16.350	14.600	18.369	16.100	20.567
3.400	4.703	7.200	8.837	9.200	11.748	11.200	14.120	13.200	16.480	14.700	18.498	16.200	20.712
3.600	5.080	7.300	8.980	9.300	11.915	11.300	14.240	13.300	16.618	14.800	18.638	16.300	20.932
3.800	5.599	7.400	9.116	9.400	12.072	11.400	14.348	13.400	16.769	14.900	18.793	16.400	21.125
4.000	5.689	7.500	9.263	9.500	12.227	11.500	14.463	13.500	16.887	15.000	18.911	16.500	21.305
4.200	5.852	7.600	9.391	9.600	12.388	11.600	14.591	13.600	17.013	15.100	19.059	16.600	21.500
4.400	6.000	7.700	9.540	9.700	12.511	11.700	14.682	13.700	17.146	15.200	19.206	16.700	21.682
4.600	6.150	7.800	9.665	9.800	12.638	11.800	14.798	13.800	17.298	15.300	19.341		
4.800	6.291	7.900	9.816	9.900	12.767	11.900	14.915	13.900	17.426	15.400	19.481		
5.000	6.434	8.000	9.952	10.000	12.865	12.000	15.028						
5.200	6.615	8.100	10.092	10.100	12.961	12.100	15.152						
5.400	6.781	8.200	10.195	10.200	13.065	12.200	15.267						
5.600	6.983	8.300	10.365	10.300	13.162	12.300	15.397						
5.800	7.210	8.400	10.482	10.400	13.285	12.400	15.505						

備考 *E₀*mV...Pt-Pt-Rh 熱電對の熱起電力 mV, *E_m*mV...Fe-Pt 熱電對の熱起電力 mV

鐵に相當量の他の元素が添加されても、即ち鐵-炭素合金のみならず、鐵を主體とする他の合金鋼に於ても、恐らく殆ど同じ温度にて現れるべき變態であつて、この AN 點附近の温度に於て一般の鐵及び鋼の化學的乃至物理的性質に、不連続なる變化あるべしと想像し得るものである。従つて 1100°C 以上の高温に於ける鐵及

び鋼の化學的乃至物理的處理に關し、この AN 變態の有する意義は恐らく極めて大なるものであらうと推察する次第である。

終りに臨み本實驗は小林正己君の御援助を受けた。尙この新しき鐵の變態の發見は決して著者の力でなくたゞ亡き母の靈の導きであることを記してこゝに擲筆するものである。

鹽素法に依る鋼中の非金属介在物の定量法に就て (III)

(日本鐵鋼協會第 29 回講演大會講演 昭 18.4. 於東京)

森 脇 和 男*

ON THE DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL BY THE CHLORINE METHOD (III) FERRO-CHROMIUM

Kazuo Moriwaki

SYNOPSIS:— In determining the non-metallic inclusions in ferro-chromium by the chlorine method, the warm sulphuric acid method, the hydrochloric acid method and the vacuum melting method, the following result was obtained:—

In the chlorine method the temperature of the hydrochloric acid treatment should be raised to 700°C in order perfectly to sublimate the dissolved chromium. At this temperature the chromium oxide in silica and silicate may be perfectly determined, but the chromium oxide in the free state and alumina are entirely attacked and impossible to determine. In the warm sulphuric acid method, the free chromium oxide is not attacked and may be determined, while the silica content is revealed in a comparatively lower value. In determining the alumina the hydrochloric acid method is most suitable. For determining the total oxygen the vacuum melting method is the most accurate.

目 次

- I 緒 言
- II 塩 素 法
- III 温 硫 酸 法
- IV 温 塩 酸 法
- V 真 空 熔 融 法
- VI 非 金 屬 介 在 物 中 の 各 成 分 の 分 離 定 量 法
- VII 總 括

I 緒 言

優良特殊鋼製造のためには、その一方の原料たる合金鐵の品質の優良なることを要するは言を俟たない。近來高級特殊鋼は従來の如く P 及び S の低いことのみにては不十分で、更に酸素、窒素及び水素等のガス成分の含有量少きを要することが、逐次明かにせられた。従つて原料たる合金鐵に於ても、P 及び S のみならずこれ等のガス成分の含有量僅少なることが、望ましいのは當然である。然るに合金鐵中のこれ等のガス成分の定量法は、殆ど研究されず、熔解技術者も自身が使用する、合金鐵中のこれ等のガス成分の含有量及びその存在様式に就て、全くデータを持たなかつたと言ふも過言でない。本著者¹⁾は既に炭素鋼及び含クロム特殊鋼中に於ける、これ等成分の定量法を研究完成し、特殊鋼の性能の向上に貢献したのであるが、その後更に渡邊社長の命に依り合金鐵に就ても同様の研究を進めた。又矢島工學士²⁾は真空熔融法に依て、數種の合金鐵中の全酸素量、窒素量及び水素量

の定量を可能にしたので、著者も亦引續き合金鐵中の介在物の定量法に研究の歩を進め、先づクロム鐵中の介在物の定量法の研究に着手した。

日本鐵鋼協會電氣爐製鋼研究委員會に於ては、製鋼用合金鐵中のガス成分定量法の至急確立の必要を認め、ガス定量法に就ては、日本學術振興會第 19 小委員會に本問題の研究方を依頼された。因て該小委員會に於てはこれを受理し、委員長は鹽素法に依る合金鐵中の非金属介在物定量法の研究を、著者に委嘱されたので、一層研究が促進されたのである。

一般にクロム含有量高き特殊鋼にあつては、精鍊作業に困難多く、非金属介在物に基く疵等を生じ易く、就中 13% Cr 不銹鋼及び 18~8 不銹鋼等の如き高クロム鋼に起る點蝕の原因は、専らこの介在物に基くものである。これ等の高クロム鋼の熔解に際しては、勿論種々の合金鐵が裝入せられるのであるが、他の合金鐵は大部分還元期の初期又は中期までに添加され、たとへその中の酸素含有量が高くと精鍊除去される機會は多いが、クロム鐵は還元期の最終期に、而も多量に裝入せられるので、クロム鐵中に含有された酸化物は、その儘製品鋼中に保有される危険多く、これ等高クロム鋼の熔解に使用されるクロム鐵は、特に優良なるを要するのである。その他近來使用される代用鋼には、クロムの含有量高きものが多いから、その原料たるクロム鐵中の含有成分に就ては十分なる知識を持つことが望ましい。これ即ち著者が他の合金鐵はしばらく措いて、先づクロム鐵の研究に着手した理由である。

含クロム鋼の内でも、炭素量低き鋼種が特に非金属介在物の含有量高くなり易きは、その製鋼法より考へて當然なことであり、

* 日本特殊鋼株式會社研究所

* 矢島工博：未發表