

鐵 鋼 中 の Al_2O_3 及 SiO_2 に就て

鐵 鋼 中 の 非 金 屬 介 在 物 の 研 究 (第 1 報)

(日本鐵鋼協會第 22 回講演大會講演 昭和 14 年 9 月)

荒 木 逸 夫*

THE DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL.

(Report 1. On Alumina and Silica in Special Steel)

Ituo Araki.

SYNOPSIS:—The determination of Al_2O_3 and SiO_2 in special steel is difficult by usual iodine method, electric decomposition method and nitric or hydrochloric acid method, because the decomposition of carbides is incomplete. The author studied the solubility of Al_2O_3 or SiO_2 in various acids, and indicates the next analytical method is the most proper: treat the sample (about 100g) with hot 1:3 HNO_3 and from that residues determine SiO_2 by usual $HF+H_2SO_4$ method and Al_2O_3 by oxine method.

Utilizing these methods, he examined the values of SiO_2 , Al_2O_3 , H_2 (by hot extraction method), O_2 (by hydrogen reduction method), N_2 (by distillation method) in basic arc furnace steels and acidic or basic open hearth steels, and indicated that SiO_2 or Al_2O_3 is variable by the deoxidizing method. Furthermore he studied the variation of quantity of C , Mn , H_2 , N_2 , O_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , in steel bath and c. C , N , H_2O , CaO , in slag, in the course of steel making process of basic arc furnace and indicated that (1) the variation of H in steel bath is parallel to H_2O in slag, (2) the quantity of Al_2O_3 in steel increased rapidly after aluminium is introduced.

1. 緒 言

周知の如く特殊鋼殊に Ni , Cr , Mo , 等を含む所謂構造用特殊鋼に現れる缺陷の主なものは、白點，砂疵，ラミネーション，ゴースト等であつて、此等の缺陷は何れも鋼の熔製及造塊作業中に其の根元を有するもので、其後の作業即ち鍛錆及熱處理等に依て改善極めて困難な、いはゞ鋼塊の致命的な缺陷である。

今此等の缺陷の起る原因を考へてみると、白點は最近の種々の方面の研究を総合すれば鋼中に含有された水素が最も有力な原因である事は間違ない様である。次に砂疵及ラミネーションに就ては前者は所謂サンドに起因するものであるが後者即ちラミネーションに關しては種々の説もあるが著者は此の現象の起てゐる場所には多くの場合線状或ひは列状をなした非金属介在物の存在する所から考へて砂疵と同様、主として酸化物系の非金属介在物の偏析を有力な原因と考へたい。更にゴーストに關しては其の原因が主として硫化物の偏析である事は周知の如くであるが、此のゴーストは最近各所に於ても前三者の缺陷に比して漸次減少しつゝある様に見受けられる。

拙此等の原因が略々明となつた時これを除去する合理的な手段を考へる爲には、先づ此等水素及非金属介在物等を正確に定量する方法を考へ、此の方法を用ひて此等不純物が鋼の熔製中如何なる時期に又何物より入り来るかを研究するのが最も肝要である。從來斯の方面の研究は相當古くより各國各所に於て行はれてゐるのであるが、其の割合に成果が上てゐない様に見受けられる。其の大きな原因の一つとして此等不純物の分析が極めて困難で、得られた定量値に信頼性が乏しかつた事が考へられる。然るに本邦に於ては先年來俵博士を委員長とする日本學術振興會第 19 小委員會が組織され、主として特殊鋼に起る缺陷の問題を研究中であるが、此の委員會中に特に此等鋼中の不純物の定量に關する分科會が設置され既に今日迄に、鋼中の窒素の定量法¹⁾續いて主として鋼中の酸化鐵を定量する水素還元法²⁾、又最近に於て鋼中の水素を定量する真空加熱抽出法が決定され更にこれに引續き目下所謂非金属介在物の定量法が研究されて居る。著者の工場に於ては最初より此の研究會に參加し、各決定になつた裝置を早くより設置し種々の研究を行つて來たが、最近或る種の特殊鋼に於て、白點と劣らぬ重大性を持つラミネーション系統の缺陷或は高度の加工を要する或る種の鋼の性質等が此等鋼中の所謂非金属介

* 神戸製鋼所

在物と密接な關係の有る事を認め此の方面の研究特に其の定量法の確立の必要を今更の如く痛感したのである。

本報告は此の非金屬介在物の研究に關する第1報であつて、先づ特殊鋼中の SiO_2 及 Al_2O_3 の分離定量法を研究し尙其の應用例として各爐鋼中の其等の値及鹽基性電氣爐熔製中の其等の量的變化を報告したものである。

2. 鐵鋼中の非金屬介在物定量法

I. 研究の方針 研究に入るに先立ち此等不純物の定量法が何故に困難であるか又其れに對し從來如何なる方法が用ひられてゐるかを簡単に述べる事とする。

第1表に示したものは通常の特殊鋼中に存在し得ると考へられる非金屬性物質である。

第1表 特殊鋼中に存在する非金屬性物質

酸化物系						
FeO 系	MnO 系	SiO_2 系	Al_2O_3 系	CaO 系	MgO 系	Cr_2O_3 系
炭化物系						
Fe_3C 系	SiC 系	Al_4C_3 系	MoC 系	MnS 系	FeS 系	
CrC 系	TiC 系	WC 系				
硫化物系						
Fe_3P 系	Fe_2N 系	TiN 系	Cr_xN_y 系	AlN 系	H_2	CO
ガス系						

今此等の中 H_2 , CO , N_2 , 等のガス系を除いて考へるに表示の如く其の種類は相當多く且此等は單獨に存在せずして分子化合物或ひは複合化合物を形成せる場合多く、然も其の量は炭化物系のものを除けば概ね極めて微量であつて假に此等非金屬性物質全部を適當な方法に依て金属分から分離したとしても、其の各々を各別に分離定量する事は分析上至難の問題である。今此等に對し從來試みられ尙現在に於ても相當信頼性を有すると考へられ研究が續けられてゐる方法は、沃度法⁴⁾、鹽素法⁵⁾、電解法⁶⁾、硝酸法⁷⁾、鹽酸法⁸⁾等である。然るに此等の方法も現在の所炭素鋼中の Al_2O_3 及 SiO_2 に對し略々正確な値が得られる程度と申して過言で無い、特殊鋼に對しては Al_2O_3 又は SiO_2 に關するのみにも其の信頼性に疑問を有する點が頗る多いのである。其の原因は特殊鋼に於ては炭素鋼に比し合金元素の數が多くなる故炭素鋼に用ひ得る方法其儘では分解困難で其等合金元素又は其の化合物が残渣中に殘留する機會が多く、殊に分析遂行上最も多く障害を與へるものは普通の構造用特殊鋼中に最も多く含まれてゐる元素 Cr の炭化物であつて、これが残渣中に多量に混入し來り分析値を不確實にする事が頗る多いのである。著者も上記の方法を二三試みて見たが現在の所では此等非金屬性物質中特殊鋼に於

ては酸化物系のもののみが略々分離定量し得る見込が有る様に考へた。從て先づ斯の方面から研究を進める事としたが、酸化物中 FeO 及 MnO は學振の水素還元法⁹⁾に依て略々見當を付ける事が出來るので暫くこれを除外し、其他の酸化物中最も重要と考へられる Al_2O_3 及 SiO_2 の定量法を先づ吟味確立せんと考へ其の研究方針を次の如く定めた。

- 1) 鋼中の Al_2O_3 及 SiO_2 は極めて微量であるから此等を残渣として成るべく多量に得て分析値を正確にする爲には、試料は出來得る限り大量を用ひ得る如き方法を探る事
- 2) 大量の試料を用ふる爲に起る分解時間の延長を短縮すると共に、 SiO_2 及 Al_2O_3 以外の成分を成るべく多量に溶解し去る目的で分解法は出來得る限り激烈な方法を用ひる事、但しこれに對しては吟味を行ふ事。
- 3) Fe と共存する Al の微量分析に關しては從來の方法は不完全の點が多い様に考へるので、これに對し吟味を行ふ事。

II 研究の經過

1) Al_2O_3 , SiO_2 の酸に對する溶解度に關する實驗
鋼中の非金屬介在物を金属から分離する爲に從來用ひられてゐる方法は、前述の如く沃度を用ひ鐵を沃化鐵として溶解し去る法(沃度法)、鹽素ガスを用ひ鐵を鹽化鐵として揮散せしめる法(鹽素法)、電解に依り金屬分のみを溶解し去る法(電解法)、酸に依り金屬分を溶解する法(硝酸法、鹽酸法)等が有るが、沃度法及電解法は特殊鋼に對しては作用が弱く多くの合金元素及其の化合物を残す缺點があり又鹽素法は鹽素の精製に對し煩雑な操作を必要とする上に特殊鋼に對しては成るべく多量の合金元素を揮散せしめんとして溫度を上昇すれば目的とする非金屬介在物が一部侵されるといふ矛盾を生ずる等の缺點が有る。又酸に依る方法としてはトムソン氏の 1:2 HCl を用ひる法、ハーティ・ディツケンソン及小林氏の冷稀硝酸に依る法等が有るが此等兩法も Al_2O_3 又は SiO_2 の溶解度に對する吟味が無く且鹽酸法は Si , Mo 等の分解が不充分であり又冷稀硝酸法は溶解に長時間を要する上に未だ炭化物に對する分解が不充分で後の操作に於てこれを完全に分解する爲に相當の手數を要し所謂サンド値なるものに誤差を與へ易い等の缺點が有る。然しながら此等酸に依る方法は操作が簡単で實用的であるので著者は先づ此の方法の吟味として Al_2O_3 及 SiO_2 の酸に對する溶解度を確めてみた。第2表は其の結果である。

第2表 Al_2O_3 及 SiO_2 の酸に對する溶解度

使 用 酸

試 料	處理法	採取量(?)	名 称	濃 度	使 用 量	溫 度	時 間	溶 解 度 (%)
				(cc)	(°C)	(hr)		
Al_2O_3 (試料)	ガスバー ナーホット	1	HCl	1 : 4	500	80~90	10	13.7
	"	"	"	1 : 3	"	"	"	31.8
	ダムマン 塵 1500~1600°C 加熱	"	"	1 : 4	"	100	"	0.04
	"	"	"	1 : 2	"	"	"	0.39
	"	"	"	1 : 1	"	"	"	0.61
	"	"	HNO_3	30%	250	18~25	1	0.04
	"	"	"	10%	250	"	96	0
	"	"	"	1 : 3	500	90	2	0.17
SiO_2 ガスバー (メルク最純)ナーホット	"	"	"	"	"	"	"	0.65

上表の示す如く注目すべき點は、 Al_2O_3 は單にこれをガスにて灼熱せるものは酸に對する溶解度が頗る大であるが、一旦これを製鋼溫度に近き 1,500~1,600°C に加熱すると急に其の溶解度を減じ 1:3 の溫硝酸の如き強酸に對してすら僅に 0.17% の溶解度しか示さぬ事である。然るに SiO_2 は單にバーナー灼熱程度のものでも溶解度は比較的僅少である。即ち此等の結果から鋼中の Al_2O_3 又は SiO_2 を酸溶解残渣として残す際には相當強烈な酸を使用しても差支へない事が略々想像され得る譯で、此の實驗結果より著者は試料の溶解は 1:3 溫硝酸を用ひる事とした。其の理由は溫硝酸は溶解時間を短縮し得ると共に Al_2O_3 又は SiO_2 以外の不純物に對する溶解度が大で最初の研究方針に最も好く合致する事を認めた故である。

2) 酸溶解残渣の分析法に關する研究 前項に示した如く、 Al_2O_3 及 SiO_2 は溫硝酸を用ふれば略々金屬及他の非金屬成分と分離する事が出来るが、尙一部の酸化物及炭化物等が残渣中に殘留して來るので此等の中より Al_2O_3 又は SiO_2 を定量するには又相當の注意が肝要である。特に Al の定量は分析學上於ても問題となつてゐるもので、例へばこれを鐵アルミの含量として得其の中の鐵分を定量しアルミを求める法はアルミの定量が間接的なる點に誤差を生じ易い様に考へるし、又アルミを分離する爲に $NaOH$ を使用しアルミナとして重量的にアルミを求める法は、硝子器具中のシリカ分が多少溶解し來りこれが $Al(OH)_3$ の沈澱を作る際屢々類似の浮遊物となつて現れ誤差の原因となる事等を經驗してゐるので、種々試験の結果オキシンに依りアルミを沈澱させこれを容量的に分析する法⁹⁾ が最適なる事を認めアルミの定量には主として此の方法を應用し結局此の分析法を次の如く行つた。

分析法：— 一片の重量 5~10g の塊狀試料 70~100g

を 1:3 HNO_3 約 1,500cc に加温溶解濾過す。（溫硝酸残渣に酸化鐵及炭化物等が多量に殘留する様見受けた際は濾過せずそのままこれに冷水約 1,500cc を加へて一夜放置し翌日上澄液を棄て約 150cc とし濃硝酸約 10cc を加へて加温飽和 $KMnO_4$ 液を 20~30cc 加へ炭化物を分解せしめた後 H_2O_2 を滴下 MnO_2 を溶し稀釋靜置上澄液を棄て次にこれを重曹で中和後稍過剰に加へ加温稀釋靜置上澄液を棄て 1:3 HCl 約 50cc を加へて加熱 鐵酸化物を溶解後濾過す）残渣は充分洗滌後白金坩堝に移し灰化し常法の如く H_2SO_4+HF を加へ加熱、 SiO_2 を飛ばして其の減量より SiO_2 を求める。

SiO_2 を飛ばした後の残渣は炭酸加里曹達溶剤にて熔融し内容物を HCl にて加熱溶解せしめる。次に少量の濃硝酸を加へ鐵鹽を酸化後 $NaOH$ にて HCl を中和し此の液を攪拌しつゝ約 80cc の 10% $NaOH$ 中に徐々に注加する。静置後濾過し 1% $NaOH$ 溶液を以て數回洗滌する。濾液及洗滌液を硫酸性とし沸騰、アルミニ酸曹達を完全に分解す。次に過硫酸アンモニウムと少量の硝酸銀を加へ煮沸、Cr を CrO_4 に酸化後之を NH_4OH にてアムモニヤ性とし $Al(OH)_3$ の沈澱を生ぜしめ加温濾過洗滌す。残渣をビーカーに移し約 100cc の HCl に溶かし次にこれにニュートラルレッド 5% 水溶液 3滴を加へ NH_4OH を滴下して黃色となし更に 10% 醋酸を極めて注意深く加へ紅紫色となす。これを 70°C に温めてオキシン試薬をアルミ 10mg に對し 15cc の割で加へ最後に 4N の醋酸アンモニウム 50cc を添加し 60~70°C に温め沈澱を作る。次にこれを濾過し弱醋酸性水溶液次いで水で洗滌す。〔残渣は $Al(C_6H_5ON)_3$ 〕此の残渣を 20% の溫鹽酸約 250cc にて溶解之にインディゴカーミン 1% 水溶液 3滴を加へ $KBrO_3-KBr$ 規定溶液を液が純黃色となる迄ビューレットより注入（溶液の色は青綠黃の順に變化する）次に又インディゴカーミン指示薬 2滴を加へ液が綠色を呈せば更に $KBrO_3-KBr$ 溶液を加へ溶液を黃色とする。栓をして暫く置き次に KI 溶液を加へ澱粉を指示薬として規定チオ硫酸曹達で遊離した沃度を滴定し過剰の $KBrO_3-KBr$ を求め、消費された $KBrO_3-KBr$ の量より Al の値を求める。尙本滴定には空試験を行ひ且試薬の調製は次の如く行ふ。

$KBrO_3-KBr$ 0.2N 溶液：— $KBrO_3$ 5.567g, KBr

50g を水に溶解し 1l となす。1cc 相當 $Al = 0.000449g$

チオ硫酸曹達 0.2 N 溶液：— 結晶のもの 50g を水に溶解し 1l となし安定剤として Na_2CO_3 0.1g 入れる。

澱粉溶液:— 澱粉 1g サルチル酸 1g を水 1l に溶解煮沸し透明となす。

オキシン試薬:— 2N の醋酸に 2% のオキシキノリンを溶解せしめ過剰の醋酸をアムモニヤ水で中和し極僅に沈殿を生ぜしめ後湯煎上でこれを溶解濾過す。

以上の方針を用ひ其の正確度試験を行な所第 3 表の如き結果を得た。

第 3 表 分析の正確度。

試 料	分析後得たる Al_2O_3 及 SiO_2	誤 差
Al_2O_3 (1,500~1,600°C 加熱)	0.01g	
SiO_2 (メルク製)	0.01g	$SiO_2: 0.01 \sim 0.0099g$ -0.0001g
Cr_2O_3 (メルク製)	0.01g	
Fe_2O_3 (カールバウム製)	0.01g	$Al_2O_3: 0.0102 \sim 0.0099g$ +0.0002~ -0.0001g
Mn_3O_4 (タケダ製)	0.01g	

3 各爐鋼中及電氣爐熔製中の成分變化

I 鹽基性電氣爐鋼, 鹽基性平爐鋼, 酸性平爐鋼中の SiO_2 , Al_2O_3 , H_2 , N_2 , O_2 , の値

著者の工場に於ける上記各爐鋼(電氣爐及酸性平爐鋼は主として Ni·Cr 又は Ni·Cr·Mo 鋼, 鹽基性平爐鋼は炭素鋼)の試料に就て測定した結果を第 4 表に示す。測定方法は SiO_2 及 Al_2O_3 は上述の方法, O_2 は學振水素還元法, N_2 は學振蒸溜法, H_2 は學振真空加熱抽出法に依るもので何れも取鍋試料である。

上記の結果の示す如く各爐鋼中の H_2 及主として FeO の値を示す O_2 値は各爐に依り特性的な結果を示す事が少ないが, N_2 及 SiO_2 , Al_2O_3 特に其の比は夫々の特徴を割合好く表はしてゐる様である。即ち N_2 は電氣爐鋼の値が平爐鋼に比して常に高く, 此の原因は早矢仕氏¹⁰⁾ の説に依れば鹽基性電氣爐鋼滓の特徴である $Ca(CN)_2$ の生成に基くもので著者は未知材料が電氣爐鋼なりや平爐鋼なりやの判別は N_2 の定量が最も確實である様に考へる。次に Al_2O_3 及 SiO_2 の値は其の含量は電氣爐鋼が平爐鋼に比し稍々低くなつてゐるが, 其の比は酸性平爐鋼に於ては常に

SiO_2 が Al_2O_3 に勝り又鹽基性平爐鋼では其の比が一定せず概ね 30~70% の間に在り尙又鹽基性電氣爐鋼にては熔解法に依り其の比が顯著に變化する事を示してゐる。即ち Al_2O_3 が SiO_2 よりも多量なる時は, 還元滓投入後其の還元を主としてカーバイドスラッジに依り進め最後に Al を用ひ脱酸せる場合で又一例ではあるが SiO_2 の方が高くなつてゐる時は還元滓投入後順次 $Fe-Si$ を少量宛投入し還元を進行せしめ最後迄 Al を使用せざりし場合である。

此等の結果は、鋼中の Al_2O_3 又は SiO_2 が鋼熔製中の脱酸方法に依り最も影響される事を示すもので、製品中の此等 SiO_2 又は Al_2O_3 の値と水素還元法に依る O_2 の値とを相對照する時は其の製品の熔製作業時に於ける脱酸が如何なる方法に依り行はれたか又其が正常に行はれたか否かの大凡の推斷を下す事が出来る。

II 鹽基性電氣爐熔製中の成分變化 第 1 圖は 6 瓶

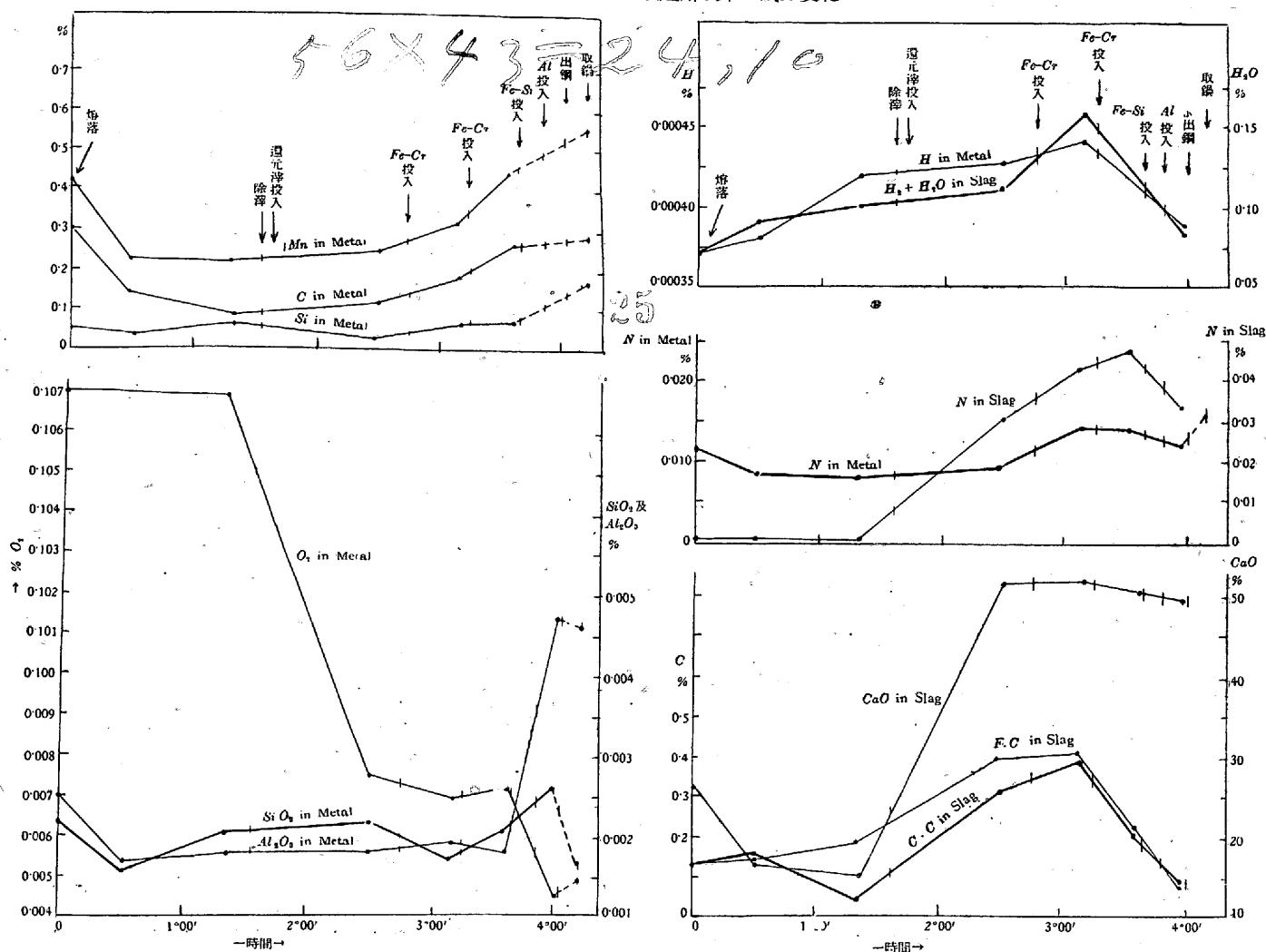
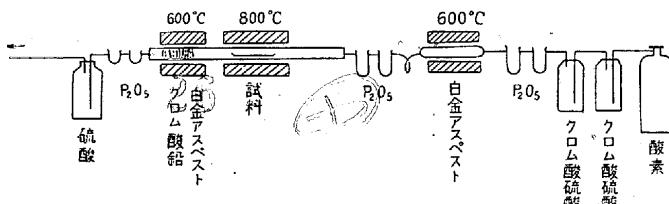
鹽基性電氣爐を使用し $Ni-Cr-Mo$ 鋼を熔製せる際の熔湯中の C , Mn , Si , O_2 , H_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , 及鋼滓中の $C(c.C+f.C.)$, H_2+H_2O , CaO , N_2 の變化を示す一實例である。尙鋼滓中の H_2+H_2O の測定は第 2 圖の如き方法を用ひた。

此等の曲線中注目すべき點は熔湯中の H_2 と鋼滓中の H_2+H_2O , $C(c.C+f.C.)$ 及 CaO 又湯中の N_2 と滓中の N_2 が略々相似形をなして變化し相互に密接な關係を有する事を示す事で此等は次の如く解釋する事が出来る。即ち前者(H_2)の關係は、一般に鹽基性電氣爐の還元滓原料である C , 及 CaO は吸濕性大で水分を含有する事多く此の水分が滓中に含まれると其の中に於て(1) $H_2O + Fe \rightleftharpoons FeO + H_2$, (2) $C + FeO \rightleftharpoons CO + Fe$, (3) $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$, (4) $3CaC_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CaO + 2CO$ 等の反應が起り又(3)(4)の反應は氣圈中の H_2O とも直接起り得て結局滓中の H_2+H_2O の分壓が大となり熔鋼への H_2 附與能力を増大

第 4 表 各爐鋼中の SiO_2 , Al_2O_3 , N_2 , O_2 , H_2 の比較

	SiO_2 %	Al_2O_3 %	$Al_2O_3 : SiO_2$ %	N_2 %	O_2 %	H_2 %	添加 Al , Si %
	0.001~0.0025	0.004~0.01	$Al_2O_3: 70\sim80$ $SiO_2: 20\sim30$	0.008~0.015	0.001~0.01	0.0002~0.0008	$Al: 0.01$ $Si: 0.15$
鹽基性電氣爐鋼	0.008	0.0015	$Al_2O_3: 16$ $SiO_2: 84$	0.008	0.0032	0.00040	$Al: 0$ $Si: 0.28$
鹽基性平爐鋼	0.002~0.010	0.004~0.015	$Al_2O_3: 30\sim70$ $SiO_2: 30\sim70$	0.003~0.006	0.001~0.015	0.0003~0.008	$Al: 0.03$ $Si: 0.10$
酸性平爐鋼	0.008~0.015	0.001~0.033	$Al_2O_3: 0\sim50$ $SiO_2: 70\sim100$	0.003~0.006	0.001~0.015	0.002~0.0008	$Al: 0\sim0.01$ $Si: 0.12\sim0.16$

第1圖 鹽基性電氣爐熔製中の成分變化

第2圖 鋼滓中の($H_2 + H_2O$)定量装置

するものと考へられ從てこれを防止する爲には根本的に H_2 の供給源である水分を氣圈、裝入及附加材料、爐床、爐壁等から完全に除去する事が最も肝要となつて来る。又後者(N_2)の關係は前述の如く主として鋼滓中の $Ca(CN)_2$ を通じて浸入すると考へるのが妥當の様である。

次に注目すべきは鋼中の SiO_2 及 Al_2O_3 が酸化期の沸騰精錬に依て減少する事及 Al_2O_3 が脱酸剤 Al の投入に依り急激に増加する事でこれは著者の工場に於ける十數熔解列に於て前記の H_2 の変化が裝入及附加材料、氣圈、沸騰の強弱等の影響を強く受けるものゝ如く時に上例と異なった変化をする場合があつた（例へば酸化期に於ては H_2 は

減少せる場合も増加せる場合も有り又還元期に於て還元滓投入後滓中の C が最高値に達する迄は鋼中の H_2 は常に増加したが其以後 C 量の減少せる際に H_2 が上例の如く比例的に減少する場合又依然として出鋼迄上升を続ける場合等が有た）のに對し一つの例外も無く確認した傾向である。

即ち此等の事柄から鹽基性電氣爐操業に於ては適度の沸騰精錬が必要で且つ脱酸をなるべく還元滓に依り行はせ Al の使用の如きは極力これを避ける事が肝要であるが一方還元滓として所謂カーバイドスラッジの強化は前記の如く水分に充分注意を拂はぬと鋼中の H_2 を増加せしめる恐れが有り又一般にかかる湯は低熱になり易いので其等の點に注意を拂ふ必要の有る事等を考へる事が出来る。

4. 總括

- 特殊鋼中の SiO_2 , Al_2O_3 , の分離定量法の吟味を行ひ其の結果試料約 70~100g を 1:3 の温硝酸に溶解し

其の溶解残渣中より SiO_2 を沸化水素硫酸法、 Al_2O_3 をオキシン法に依り定量する方法を確立した。

2) 鹽基性電氣爐銅、酸性平爐銅、鹽基性平爐銅中の Al_2O_3 、 SiO_2 、 H_2 、 N_2 、 O_2 の實測値を示し特に Al_2O_3 及 SiO_2 の値が銅の熔製中の脱酸方法と至大の關係ある事を示した。

3) 鹽基性電氣爐熔製中の諸成分の變化を示す一例を挙げ銅中の H_2 が滓中の H_2+H_2O と密接な關係の有る事を示し又銅中の Al_2O_3 及 SiO_2 が沸騰に依り減少する事及 Al_2O_3 脱酸剤 Al の投入に依り急激に増加する事を示した。

終りに臨み此の研究の發表を許可せられたる神戸製銅所當局及終始御懇篤なる御指導御鞭撻を賜りし取締役製銅兼研究部長川上義弘博士並びに御助力下されし熔解工場及研究部の各位に對し深甚の謝意を表す。尙此の研究を遂行するに當り間接的に最も大きな御援助を戴きし日本學術振興會第19小委員會及御助言を賜りし日本製銅所小林佐三郎博士に厚く御禮申上げたい。

文 獻

¹⁾ ²⁾ ³⁾ 日本學術振興會第19小委員會報告 III, VI, VIII

- ⁴⁾ Wescott: Ind. Eng. Chem., 19, 1927, 1285~1288
 Egan & Kinzel: Trans. Am. Inst. & Met. Eng., 1 105, 1933
 Cunningham & Price: Ind. Eng. Chem., Anal. Edi. 5, 1933, 27
 Rooney & Stopleton: J. Iron & Steel Inst., 131, 1935, I 249
 6th, 7th, 8th Report of the Committee on the Heterogeneity of Steel Ingots, Iron & Steel Inst. Special report No. 9 1935, No. 16 1937, No. 25 1939
 Thompson & Vacher: Am. Inst. Min. & Met. Eng., 1936
⁵⁾ Oberhoffer & Keutmann: St. u. El., 48 1926, 1045~1049
 Colbeck, Craoln & Murroy: J. Iron & Steel Inst., Vol. CXXXIV 251 1936
 J. Iron & Steel Special Report 1939
⁶⁾ Fittner: A. I. M. E. 1931, p. 197
 Styri: A. I. M. E. 1933, p. 185
 Kippe: Archiv f. d. Eisenhüttenw. 1936, p. 93
 Hare & Soler: Metals & Alloys 1937, p. 169
 Klinger: Archiv f. d. Eisenhüttenw. 1938, p. 569
⁷⁾ Dickenson: J. Iron & Steel Inst., 113, 1926, 177
 小林: 鐵と銅 18 昭和7年 1375
⁸⁾ Thompson & Acken: Bru. of Stand. J. of Res., 9, 1932, 615
⁹⁾ Austin: Analyst 63, 1938
¹⁰⁾ 早矢仕: 鐵と銅 21 昭和10年第9號

世界主要製鐵國銑鐵及鋼塊生產高 (單位千噸)

年 度	銑 鐵			鋼 塊		
	1937年	1938年	1939年	1937年	1938年	1939年
米 國	137,721	19,467	32,000	51,378	29,100	49,000
獨 逸	15,958	18,513	19,500	19,817	23,208	24,600
蘇 聯 邦	14,500	15,000	15,000	17,700	18,200	18,300
英 國	8,629	6,871	8,900	13,192	10,560	13,500
佛 蘭 西	7,914	6,048	8,200	7,920	6,174	8,400
白 耳 義	3,843	2,460	3,200	3,869	2,250	2,800
ル グ ル セ ン グ	2,512	1,525	2,000	2,510	1,444	1,800
伊 太 利	863	950	1,000	2,168	2,350	2,400
印 度	1,655	1,400	1,620	910	1,200	960
世 界 總 計	104,000	82,900	105,000	135,000	110,300	139,000