

# 鐵と鋼 第二十七年第二號

昭和十六年二月二十五日發行

## 論 説

### 熔鋼の輻射率に関する研究

(日本鐵鋼協會第23回講演大會講演 昭15.4)

菅野猛\*

#### ON THE EMISSIVITY OF LIQUID STEEL.

Takeshi Sugenro.

**SYNOPSIS:**—The nature of high temperature radiation from liquid steel may be utilized as a measure of refining state of the steel during melting. Main factors which determine the property of radiation are the emissive power and the wave length which depend upon the radiating substance. The authors fixed their eyes on the former and carried out several studies on the emissivity of liquid steel.

In the first section, the method of measuring the emissivity of wave length  $0.65\mu$  was explained. Emissivities were obtained, as usual, by comparing the actual temperature measured by a thermocouple with the apparent temperature by an optical pyrometer. The characteristic of the present method was a newly devised  $Fe\cdot W$  thermocouple which was of a direct immersion type and formed a hot junction through liquid steel. The heat capacity of this thermocouple was so small that the measurement might be finished in 3~5 seconds. (Photos. 1 & 2, Fig. 2).

In the second section, the influence of alloying elements on the emissivity of liquid steel was theoretically treated. The result was that the more the quantity of added alloying elements is, the higher the emissivity of liquid steel becomes, the order of activities of raising emissions being  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ . (Fig. 5-6).

In the third section, the abovementioned theoretical result was experimentally proved. If  $Si$  or  $Mn$  was used as an alloying element, a maximum appears in a  $E$ -curve. (Fig. 7-14).

In the fourth section, it was tried to know the variation of the quantity of the elements contained in liquid steel by measuring its emissivity. The experiments showed that satisfactory agreement exists between the variation of the emissivity and that of the quantity of alloying elements. (Fig. 15-21).

Finally, in the fifth section the author sought for the relationship between the changes in the emissivities and the state of refining in several steels molten in the open-hearth-furnace or in the electric arc-furnace. The chemical reaction during refining being very complicated, the obtained data could not be theoretically explained. Therefore the statistical method was applied, the conclusion being "phenomenological". The results were as follows: (Fig. 22-32).

(1) In the open-hearth-furnace, the value of emissivity closely correlates with the quantity of  $FeO$  included in liquid steel.

(2) In the electric arc-furnace, correlation between emissivity and  $FeO$  exists only in the final stage of reduction, but the curve of the  $C$ -content is remarkably similar to that of emissivity.

(3) Generally speaking, the emissivity of alloy steels is higher than that of plain carbon steels.

(4) The increase of  $Mn$  content during melting acts to raise the emissivity of liquid steel.

Our conclusions were in good agreement with those of G. Naeser, K. Guthmann or C. Kreutzer who had also showed that the data of emissivity are useful in discerning the quality of the steel in connection with mechanical properties. (Fig. 33-35).

#### 目 次

- I. 緒言
- II. 輻射率の測定法
- III. 合金の輻射率に関する理論的考察
- IV. 熔鋼輻射率値に及ぼす各種合金元素の影響
- V. 熔鋼の輻射率に及ぼす差物の影響に就て

#### VI. 精鍊中に於ける熔鋼輻射率の變化に就て

- A) 平爐
- B) 電氣爐
- C) 輻射率と品質との關係

#### VII. 總括

#### I. 緒言

熔鋼或は熔鐵より輻射される熱線、可視光線等の輻射線に關する性質は、物理學的に興味ある研究對象たるに止まらず、製鐵鋼技術の上から見ても甚だ重要な研究題目と

\* 住友金屬工業株式會社製鋼所



言はねばならない。然るに現在は未だ僅に此の輻射線を技術的に利用するものとしては Planck の熱輻射に関する法則の應用たる光高溫計（又は輻射高溫計）に依る熔鋼溫度測定が存在するのみである。尤も熔鐵鋼よりの輻射線の技術的應用と云ふ事をもつと廣義に解して、單に肉眼を以てする定性的判断も之に含めて考へるならば、輻射線を利用せずに鐵鋼の精鍊を行ふ事は不可能であると敢て極言しても必ずしも言ひ過ぎでは無いのであって、例へば現に各工場で日常行て居る彼のコバルト硝子を通して精鍊中の熔鋼を觀察する技術の如き、凡て何等かの意味で熔融鐵鋼からの輻射線を利用して居らぬものは無いのである。唯惜むらくは之等の肉眼に依る判断は其處に何等の共通なる測定基準が存在せぬ爲、全く各技術者個人の感覺に頼る外無く、從て數少なき熟練技術者の秘傳の如きものとなりおぼせ科學的に解剖して普遍性を持たせる事が出來ない。此處に於て誰もが考へる事は熔鐵鋼からの輻射線を何とか物理學的に、定量的に取扱ふ事は出來ないものか、而して合金成分、精鍊經過等との關係を見出す事は出來ないものかと言ふ事である。若し之が可能となれば比較的簡単に精鍊經過中の各狀態の定量的比較が出来る様になり精鍊技術上的一大進歩たるは争へない。

扣光高溫計を使用して熔鐵鋼の溫度を測定する際計器から直接得られた読みは所謂輝度溫度を示して居て、之から真溫度を求める爲には其の時の熔鐵鋼の輻射率に基く補正値を加へなくてはならない事は衆知の通りである。然るに此の輻射率なるものは熔鐵鋼の場合には甚だ複雑なもので、諸學者の意見に依れば熔鐵鋼の輻射率に影響を及ぼす要素としては、直接的には合金成分並に表面の酸化の程度であり、間接的には表面酸化を促進或は抑制する原因としての微量に含有される合金元素、及溫度等であらうと言ふ事になって居る。尤も之等に關する組織的研究は目下の所全然見當らぬのであるが從來測定された熔鐵鋼の輻射率に關するデータ<sup>1)</sup>が相等廣範圍に散亂して居る點から見ても以上の説の當否は別として、何か色々な要素の影響で輻射率が變化するものであると言ふ事が判る。

斯く輻射率が種々の異なった値を取るとなると光高溫計の読み即ち輝度溫度に加ふ可き補正値も場合に依り適宜變更する必要を生じ、然も如何なる補正値を使用する可きか

<sup>1)</sup> 海野、鐵と鋼 23 (昭 12), 24 頁。

Naeser, G: Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 12 (1930), S. 366.

と云ふ判定法も之と言つて定て居ない現状であるから光高溫計に依る熔鐵鋼溫度測定は此處に重大難關に逢着せざるを得ない。

然し翻て考へるに若し輻射率が上述の説の如く合金成分其の他に依り變化するものであるならば、逆に得られた輻射率を適當に解析して見る事に依り其の時の精鍊狀態其の他が簡単に判るのではなからうか。換言すれば最初に述べた熔鐵鋼からの輻射線を利用して行ふ精鍊狀態の定量的判断が、輻射率を媒介として行ひ得るのでは無からうかと考へられる。

既に G. Naeser<sup>2)</sup> は 1938 年 Bioptix を用ひて高周波爐に依り各種の熔鐵鋼に C, Al, Si 等を入れた時の輻射率を測定し、熔鐵鋼の脱酸狀態と輻射率との關係に關し研究して居り、又 C. Kreutzer<sup>3)</sup> は同じく Bioptix に依り熔鋼の鑄込時の輻射率を多數測定して輻射率と製品の良、不良率との關係を發表して居る。更に Heterogeneity-of Steel Ingots の 8 th Report<sup>4)</sup> の Pyrometry Section には、輻射率は將來製鍊經過中の反應を表はす實用的指標 (Characteristic) となるであらうと云ふ事が述べてあって、各國共既に此の方面に着目して居る事が判る。

然し之等は何れも一寸した意見か思ひ付きの實驗の程度を出す、實際に現場で輻射率を製鋼上に使用するには、基礎的且つ組織的研究と更により廣大なる現場的データに基く統計的研究を必要とすると考へ、此處に其の第一着手として熔鐵鋼輻射率に及ぼす各合金元素の影響、精鍊經過中の輻射率の變化等に關し拙い研究を行た。但しこそほんの手始めであって未だ何等の體系的理論、結論等を得るに至て居らず、それには今後に於ける一層多量の研究に俟たねばならぬと思ふ。

## II. 輻射率の測定法

以下に述べる輻射率は凡て  $0.65 \mu$  の波長の光に關するものであって其の測定法は大體既報<sup>5)</sup> の通りであるが、説明の便宜上今一度簡単に述べやう。

Planck の法則（或は近似的に Wien の法則）及び Kirchhoff の法則から次の關係式が導かれる。

$$1/T - 1/S = (\lambda M/C_2) \log_{10} e$$

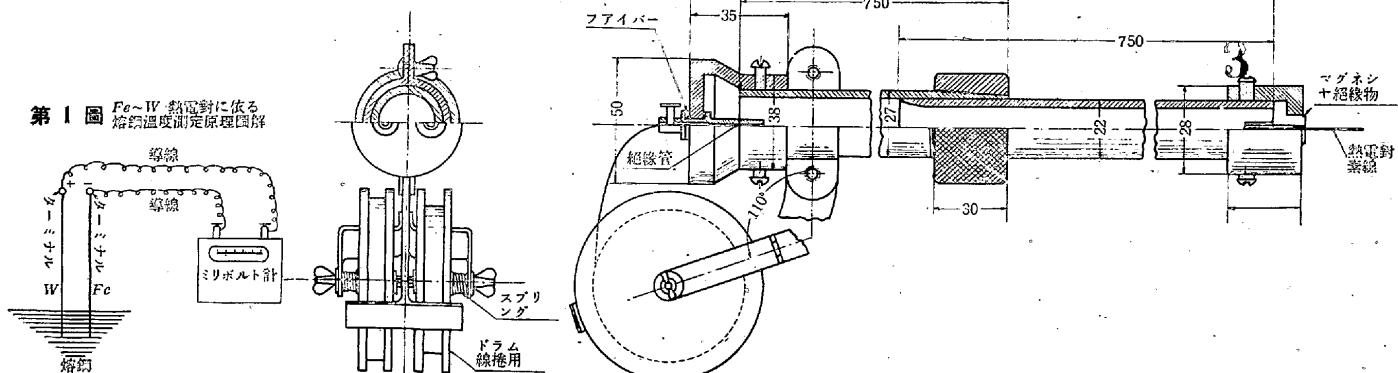
<sup>2)</sup> Naeser, G: Stahl u. Eisen 59 (1939), S. 592.

<sup>3)</sup> Kreutzer, C: Stahl u. Eisen 57 (1937), S. 1278.

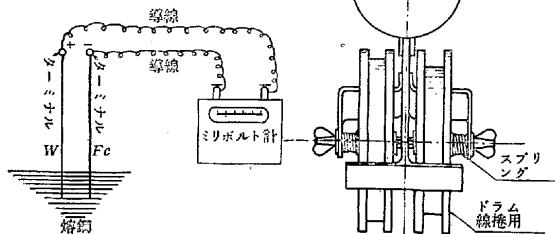
<sup>4)</sup> Heterogeneity of Steel Ingots. 8th Report (1937) p. 236.

<sup>5)</sup> 菅野: 鐵と鋼 25 (昭 14), 933 頁。

第2図 鐵タングステン熱電対詳細図 単位mm



第1図 Fe-W 熱電対による熔融温度測定原理図解



$$\epsilon = \text{Emissivity} \quad \lambda = \text{單色光の波長 (此處では } 0.65 \times 10^{-4} \text{ cm})$$

$$S = \text{輝度温度 } ^\circ\text{K} \quad C_2 = 1.432 \text{ cm deg}$$

$$T = \text{真温度 } ^\circ\text{K} \quad M = \log_{10} \epsilon = 2.303$$

但し厳密な單色光に就て實驗を行ふ事は困難なので、通常はある狭い波長範囲の光を通すフィルター（例へば今の場合赤硝子）を使用して居り、從て此處で言ふ  $\lambda = 0.65 \times 10^{-4} \text{ cm}$  も其のフィルターに関する有效波長 (Effective Wavelength) の意である。扱此の式で  $\lambda$ ,  $M$ ,  $C_2$  等は常數であるから  $\epsilon$  を求めるには  $T$ ,  $S$  が判れば良い。即ち熔鐵又は熔鋼の真温度及一定波長の光に関する輝度温度が同時に測定出来れば良い。今の場合  $S$  は有效透過波長が  $0.65 \mu$  である様な赤硝子フィルターを具へた織條消失型光高溫計を使用して測定する。真温度  $T$  の測定には直接浸漬型  $Fe \cdot W$  热電對<sup>6)</sup> を用ひる。此の热電對に就ては既に幾度も説明して居て更に茲で述べるに及ばないのであるが、抑以下に述べる實驗結果は凡て此の热電對を使用して行たるものであり、言はば此の報告は  $Fe \cdot W$  热電對使用結果報告とも稱す可きものであるから、热電對の性質の基本的部分に就き、今度新たに追加して行た實驗並に既に報告済みのものを取混ぜて一應説明する事にする。

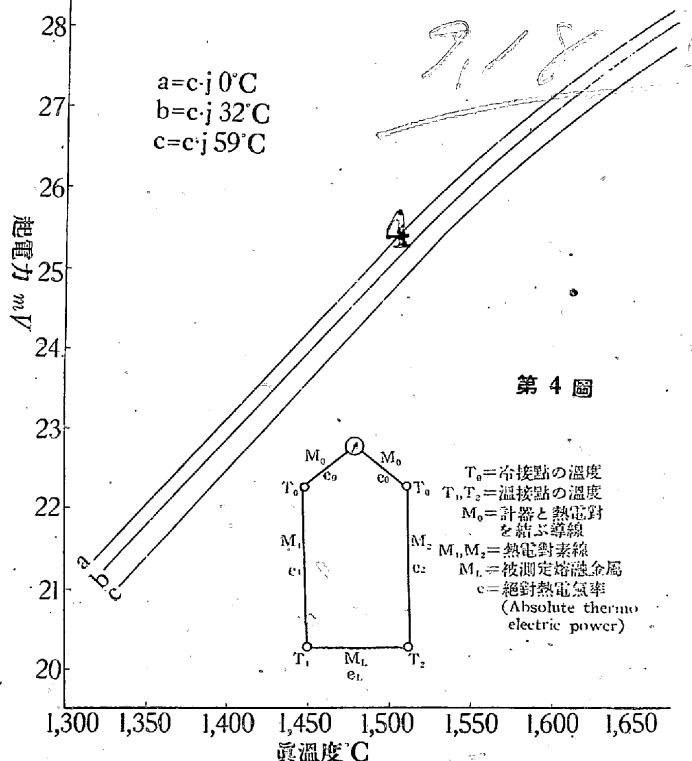
此處に使用した直接浸漬型  $Fe \cdot W$  热電對の原理は普通の热電對温度計の場合と同じく、二素線間の熱起電力を測定して之から温度を求めるのであるが、唯通常の热電對では温接點部が熔接してあるのに對し、今の場合は温接點部が熔接して無い。即ち純鐵線と純  $W$  線とが二本別々に出て居る。今之を第1圖の如く裸の儘熔融鐵鋼中に浸漬すると熔鐵又は熔鋼は導體であるので、之を介して温接點が形

成され  $Fe \cdot W$  間に熱起電力が生ずる。此の時熔鐵又は熔鋼の温度が浸漬された部分で一様ならば热電對の基本原理から  $Fe$  及  $W$  線を熔接した場合と全く同様な結果を得る筈である。但し  $Fe$  線及  $W$  線は熔鋼中に溶けて行くので適當に補給して置る必要がある。

從て  $Fe$  線及  $W$  線の温接點形成個所は絶えず變化して居る譯で此の热電對では線の一様性、均質性と言ふ事は特に大切であるが、現在使用中のものに就ては此の點は殆んど心配する必要が無い様である。

上述の様に保護管を使用しないで直接浸漬するので Time-lag が少く、僅か 3~4 秒で温度が測定出来る。特

第3図 鐵～タングステン熱電對較正曲線



<sup>6)</sup> 菅野、住友金屬工業研究報告 3(1937), p. 393.

に小高周波爐、柄杓の如き小容量の熔鐵鋼の溫度測定に便利である。又得られた値は表面の溫度と考へられるので、光高溫計に依る測定と比較して輻射率を求めるのに適して居ると考へられる。第2圖 Photo, 1, 2 は此の熱電對裝置の構造圖並に外觀を示す。尙此の熱電對は冷接點部分に特別な冷却裝置又は保溫設備が施していないが、之は實驗に依り冷接點の溫度變化が測定値の上に餘り影響を及ぼさぬ事が確められて居るからであつて、必要に際しては第3圖の如く二、三の冷接點溫度に關する較正曲線を求めて置き、之から内插法で其の時の室溫に相當する値を求める。

尙鐵の變態點（副解點も一つの變態點と見做して）は測定上に何か不都合な影響を及ぼす事は無いかと考へられるが純鐵の變態點は準定常狀態では常に一定溫度で起り、然も  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  の熔融各狀態での絶對熱起電力は常に一定値を持て居るから結局測定結果には或る定た値が何時も和又は差として利いて来る丈けで測定上には少しも差支へ無い。

扱之から述べる輻射率の測定結果は凡て此の熱電対を用ひ色々合金成分を變へた場合に關する熔鋼又は熔鐵の真溫度を測定して光高溫計に依る輝度溫度と比較計算の上求めたものであるが、上記の如く熱電對素線を直接被測定熔鋼又は熔鐵中に漬けて真溫度を測る爲、被測定熔鋼の成分为真溫度測定値の上に影響を與へる事は無いかと考へられる。此の事に就ては既に低合金鋼の場合には何等影響が無いと言ふ結果を得て、簡単に報告<sup>7)</sup>して置いたが、高合金鋼に就ては未だ報告して無く然も以下の實驗結果にも高合金鋼の場合が可成り多く相等重要と認められるから纏めて此處に報告して置く。

先づ直接浸漬型熱電対を各種成分の熔銅に漬けた時に誤差が生ずる原因を理論的に考へて見る。第4図は直接浸漬型熱電対の原理的圖解である。圖中  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $e_1$ ,  $e_2$  は夫々熱電對素線及其の絶對熱電氣率を示す。(Absolute thermo-electric power)  $M_L$ ,  $e_L$  は溶融して居る被測定金屬及其の絶對熱電氣率  $M_0$ ,  $e_0$  は計器と熱電對冷接點部とを連結する導線及其の絶對熱電氣率を示す。 $T_0$  は冷接點の溫度、 $T_1$ ,  $T_2$  は熱電對素線  $M_1$ ,  $M_2$  が  $M_L$  と觸れて居る部分の溫度で、普通の熱電對に於ける温接點の溫度に相當する。

今  $T_1 = T_2$  であるならば熱起電力の基本原理に従ひ  $M_L$ ,  $c_L$  の如何に關はらず常に熱電對は一定の熱起電力を與へ,

熔融金属の成分の如何に關係しない。或は  $T_1$ ,  $T_2$  が異て居ても  $M_1$  と  $M_L$  又は  $M_2$  と  $M_L$  のどちらか一方が等しければ、矢張り熱電対は一定の値を與へて其の時の温度の読みは  $T_1$  又は  $T_2$  の何れかである。

現在の場合  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_L$  の三者何れも等しくは無く、從て熔融金属の成分の變化に依り誤差が生ずるとするならそれは  $M_1$  及  $M_2$  が尤々被測定金属と接觸して居る點の溫度  $T_1$ ,  $T_2$  の不一致に基くものに外ならぬ。而して實際の場合の様に熱電對素線の熱容量に比して熔融金属の熱容量が相當大きい時は  $T_1$ ,  $T_2$  の差は可成り小さいであらうと考へられる。今  $T_1$  と  $T_2$  との差が  $T_1$  又は  $T_2$  に比して非常に小さいと言ふ假定の下に第4圖の様な回路に於ける熱起電力を計算して見る。 $e_0(T_0)$ ,  $e_1(T_1)$  ……を以て  $T_0$ ,  $T_1$  ……の溫度に於ける  $M_0$ ,  $M_1$  ……の絶對熱電氣率を表はすすれば、一般に第4圖の如き回路の全熱起電力は

假定に依り

$$T_1 - T_2 \equiv \Delta T \ll T_1 \text{ 又は } T_2 \dots \dots \dots \quad (2)$$

今  $T_2 = T_1 - \Delta T$  で置き換へ、高次の項を省略して式を整理すれば

$$E = T_1 e_{12}(T_1) - T_0 e_{12}(T_0) + e_2 - (T_1) \Delta T \\ + T_1 \{(\partial e_2 / \partial T) T_1 - (\partial e_L / \partial T) T_1\} \Delta T \quad \dots (3)$$

但し此處に  $e_{12}, e_{2L}, \dots$  は  $e_1 - e_2, e_2 - e_L \dots$  を示す.

此の式で  $\Delta T = 0$  又は  $T_1 = T_2$  とすればそれは誤差の存在せぬ時の熱起電力を與へる事になり、即ち

$$E_0 = T_1 e_{12}(T_1) - T_0 e_{12}(T_0) : \dots \dots \dots (4)$$

を得る。誤差が存在する場合其の補正項を  $\Delta E$  で表はせば

$$E = E_0 + \Delta E,$$

$$\Delta E = e_{2L}(T_1)\Delta T + T_1(\partial e_{2L}/\partial T)T_1\Delta T \quad (5)$$

今  $M_2$  を熱電対の  $Fe$  線とし  $M_L$  を熔融鐵合金とすれば、兩者の間の熱電氣率は  $e_{2L}$  で示されるが、此の時の  $e_{2L}$  は溫度に依て餘り變化せぬ事が實驗的に知られて居る。從て  $\partial e_{2L} / \partial T$  は  $e_{2L}$  よりも更に次數の一つ高い量であつて、 $\Delta T$  が相當小さければ(5)式右邊の第1項、第2項共に  $E_0$  に比して非常に小さな値と成る事が判る。

次に以上の事を實驗的に確めて見る可く數個の實驗を行った。即ち成分を色々に變へた鐵合金を高周波爐で熔かして置き、其の溫度を較正済の Pt~PtRh 热電對及 Fe~W 热電對で同時に測定して、兩者の測定値から合金成

<sup>2)</sup> 諸君：佳友金屬工業研究報告。

分の相違に依る  $Fe\cdot W$  热電対の誤差を求めた。勿論  $Pt\cdot PtRh$  热電対の方は耐火物の保護管を使用して居るのであって、更に  $Pt$  及  $PtRh$  が汚染されるのを成る可く少くする様に測定前後數分間丈け宛熱電対を保護管中に挿入して用ひた。全部測定が終てから更に  $Ni$  點及水素氣流中に於ける純鐵の融解點で再較正したが、使用前後の補正值の差は純鐵の點で  $5^{\circ}C$  以下であった。 $Fe\cdot W$  热電対の方は以前に報告したのと全く同様な方法に依り熔銅鐵を用ひて較正した。使用した鉄の成分は  $4\cdot46\% C$ ,  $1\cdot44\% Mn$ ,  $0\cdot98\% Si$  である。

現在の實驗は主として高合金鋼に就て行たのであるが、以前に報告した低合金鋼の分も併せて説明する。高合金鋼の方は純鐵（較正が鉄でやつてあるので純鐵も成分が極端に異て居る例の一つとして、高合金鋼の方に入れる） $65\cdot55\% Cr$ ,  $5\cdot85\% C$  フェロクロム,  $11\% Si$ ,  $1\% Mn$ ,  $0\cdot57\% C$  の高珪素鋼  $15\% Ni$ ,  $0\cdot25\% C$  の高ニッケル鋼である。其の結果は第1表に示してある。表を見ると純

第1表

$Pt\cdot PtRh$	$Fe\cdot W$	差 $^{\circ}C$
に依る 真温度 $^{\circ}C$	に依る 讀温度 $^{\circ}C$	
純鐵 ( $C 0\cdot02\%$ 以下)		
1,614	1,614	0
1,612	1,618	-6
1,614	1,624	-10
1,620	1,624	-4
平均 -5		
フェロクロム ( $Si 0\cdot14\%$ , $Cr 65\cdot55\%$ , $C 5\cdot85\%$ )		
1,583	1,575	+8
1,577	1,575	+2
1,570	1,570	0
1,571	1,570	+1
1,565	1,570	-5
平均 +1		
11% 硅素鋼 ( $Si 11\%$ , $C 0\cdot58\%$ , $Mn 1\%$ )		
1,593	1,580	+13
1,593	1,580	+13
1,596	1,591	+5
1,597	1,591	+6
1,594	1,586	+8
平均 +9		
15% Ni 鋼 ( $Ni 15\%$ , $C 0\cdot25\%$ )		
1,578	1,575	+3
1,578	1,586	-8
1,578	1,586	-8
1,580	1,575	+5
1,575	1,581	-6
平均 -3		

鐵が平均  $-5^{\circ}C$ , フェロクロムが平均  $+1^{\circ}C$ , 11% 硅素鋼が平均  $+9^{\circ}C$ , 15% Ni 鋼が平均  $-3^{\circ}C$  で硅素鋼の  $9^{\circ}$  は

少し多い様にも思へるが,  $1,600^{\circ}C$  に對して  $9^{\circ}$  であるから實驗の誤差の程度と見てよく、要するに相當合金元素の分量を多くしても  $Fe\cdot W$  热電対の起電力には殆ど變化を及ぼさないと言ふ事になる。之は前の理論で  $T_1$ ,  $T_2$  の差が非常に小さいと言ふ事を意味するに外ならない。低合金鋼の方は第2表に示してあるが  $Si\cdot Mn$  鋼,  $Ni\cdot Cr$  鋼,  $Cr\cdot Mo$  鋼の何れに就ても  $Pt\cdot PtRh$  热電対,  $Fe\cdot W$  热電対兩者の測定値が非常によく一致してゐる。尤も高合金鋼で第1表位の程度の誤差しか無いならば、低合金鋼の方で之位一致してゐても不思議は無いであらう。

以上のデータから  $Fe\cdot W$  热電対を各種合金鋼に使用しても合金成分に依る誤差は問題にする必要が無いと言ふ結論を得た。

### III. 合金の輻射率に関する理論的考察

固體純金屬の輻射率に就ては既に幾つかの實驗或は計算の結果が發表されて居るが、液體の金屬の場合に就ては殆どデータが無く、特に熔銅、熔鐵等の熔融金屬の輻射率が合金成分に依り如何に變るか等と云ふ様な事は、最初に述べた様に全然判って居ない。其處で今實驗結果を述べる前に理論と云ふ程でも無いが、合金の輻射率がその成分で如何に變るかに就き、簡単に定性的考察を試みる事とする。但し全く大雑把な考へ方で何等定量的結果の導出せる様な種類のもので無い事を最初に御断りして置く。

$R$  を垂直入射の時の光の反射率、 $A$  をその時の吸收率、 $\epsilon$  を輻射率とすれば Kirchhoff の法則に依り、一定波長の光に就て一定温度の下に

$$\epsilon = A = 1 - R \quad \dots \dots \dots (1)$$

が成立つ。然るに今吸收體内に於ける Maxwell 電磁方程式を解くと、垂直入射の時の反射率として

$$R = \{(n-1)^2 + k^2\} / \{(n+1)^2 + k^2\} \quad \dots \dots \dots (2)$$

を得る。但し此處で  $n$ ,  $k$  は複素屈折率 (Complex refractive index)

$$n = n + ik$$

の實數部分及虛數部分を表し  $n$  は普通の意味での屈折率  $k$  は吸收係数である。

從て (1), (2) から

$$\epsilon = A = 4n / \{(n+1)^2 + k^2\} \quad \dots \dots \dots (3)$$

次に吸收體として金屬の場合を考へる。此の時は光の一部は吸收され一部は透過する。電磁光學及古典電子論から  $n$ ,  $k$  と金屬の性質を表す常數 (例へば電氣抵抗) との

關係を求めるとき<sup>8)</sup> 普通程度の波長の光に關しては近似的に次の式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= 1 - (4\pi N e^2 / m) \cdot (w^2 + 1/\tau^2)^{-1} \\ 2nk &= (4\pi N e^2 / m) \cdot (1/w\tau) \cdot (w^2 + 1/\tau^2)^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\tau = m\sigma/Ne^2 \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

此の式で  $\tau$  は緩和時間 (Time of relaxation),  $w/2\pi$  は光の振動数,  $e$  は電子の荷電,  $m$  は電子の質量,  $N$  は  $1\text{cm}^3$  中の電子の數,  $\sigma$  は定常電流に對する電氣傳導度を示す。但し(4)式は結晶格子の場の自由電子に働く力が加算して無いので、量子論の立場から補正する必要がある。即ち  $N$  の代りに

$$N_{\text{eff}} = N_a n_{\text{eff}}$$

を用ひなくてはならぬ。此處で  $N_a$  は  $1\text{cm}^3$  中の原子の數,  $n_{\text{eff}}$  は 1 個原子當りの有效電子數 (Effective number of electrons per atom) を示す。尙此の外光電效果の影響、原子内殻 (atomic cores) の分極の影響等に依る補正を加へる必要があるが、之等は何れも前述の値に比して非常に小さいと考へられるので此處では凡て省く事にする。

扱(4)式を見るに金属の性質に關係する量としては  $\tau$  及  $N$  又は  $\sigma_0$  及  $N$  がある。他は常數であつて金属の種類に無關係である。我々の目下問題としてゐるのは  $w$  を一定と考へた時に合金成分に依り  $n$ ,  $k$  が如何に變るかと云ふ事であるが、之は取りも直さず合金成分に依り  $\tau$ ,  $N$  或は  $\sigma_0$ ,  $N$  が如何様な値を取るかと言ふ事に外ならない。今便宜上二元合金を取り合金成分の量が母金属に對して非常に少い場合即ち稀薄溶液の時に就て考へる。尙此處では凡て熔融合金を取扱て居るのであるが、熔融合金の内でも互に任意の割合に兩成分が溶け合ふ場合にのみ限定する。普通屢々出て来る鐵合金は概ね合金成分の量は僅少であり熔融狀態では一つの相となつて居るものが多いから、上述の條件に適つてゐるものと考へられる。此の場合比抵抗と濃度との間には次の關係式<sup>9)</sup> が成立つ

$$\rho = \rho_M + ap + bp^2 \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

$\rho_M$  は母金属の比抵抗,  $p$  は合金金属の原子百分率  $a$ ,  $b$  は常數である。  $p$  が小さい時は第3項以下は高次の項となり、無視してよいので通常は省略する。其の時は  $a$  は一原子百分率で合金金属を加へた時の抵抗の増加を示す數に

なる。Matthiessen の法則に依れば  $a$  は溫度に無關係の常數である。

扱合金金属の分量の少い時は近似的に  $N$  の値は母金属と等しいと考へられるので、今  $N$  は  $p$  に無關係に一定として(6)を(5)に代入し、 $\tau$  の  $p$  に依る變化を求める。但し此の時(6)式の  $b$  は省略するものとする。さうすれば

$$\tau = m / \{N_{\text{eff}} e^2 (\rho_M + ap)\} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

更に(4)と(7)とから

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= 1 - \{4\pi w m / N_{\text{eff}} e^2\} \\ &\quad \{(\omega m / N_{\text{eff}} e^2)^2 + \rho_M^2 + 2ap\rho_M\} \\ 2nk &= \{4\pi w (\rho_M + ap)\} / \{(\omega m / N_{\text{eff}} e^2)^2 \\ &\quad + \rho_M^2 + 2ap\rho_M\} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(3)と(8)とから  $p$  に依る  $\epsilon$  の變化、即ち合金成分の量に依る輻射率值の變化の様子が判る筈である。

次に實際數値を入れて計算して見る。光の波長は  $6,500\text{\AA}$  とする。  $w$ ,  $m$ ,  $e$  等は物質に依らぬ常數であつて問題は無いが、 $N_{\text{eff}}$ ,  $\rho_M$ ,  $a$  は物質に特有な常數であるから各場合に就て定めなくてはならぬ。鐵に就ては

$$N_a = 8.53 \times 10^{22}$$

$n_{\text{eff}}$  は  $Fe$  の如き遷移金属では一般に固態の際は 1 より小さい値を取る。熔融して居る場合に關してのデータは無いが、固體の時と餘り差が無いとして

$$n_{\text{eff}} = 0.4$$

と置く。(尤も  $Pb$  や  $Cd$  等では熔融狀態では  $n_{\text{eff}}$  が固態の時の數倍乃至十數倍になる時もある)。又比抵抗に就ては熔融鐵に關する實測値は無いが、假に F. Ribbeck<sup>10)</sup> に依て  $1,300^\circ C$  迄測定された  $R_T/R_0$  ( $R_T$  は  $T^\circ C$ ,  $R_0$  は  $0^\circ C$  の抵抗) の値を  $1,530^\circ C$  迄外挿し、且つ H. Peritz<sup>11)</sup> が  $Ni$  に就て測定した熔融點での  $R_L/R_S$  ( $R_L$  は熔融狀態の抵抗,  $R_S$  は固態の抵抗) が約 2 であるのを今の場合にも應用して熔融狀態 ( $1,530^\circ C$ ) での  $Fe$  の  $\rho_M$  として

$$\rho_M = 2.51 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$$

を得た。但し  $\rho_0$  ( $0^\circ C$  での  $Fe$  の比抵抗) は  $8.9 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$  としてある。

此の熔融鐵に他の合金元素を小量加へたら、其の電氣抵抗が如何に變るかと言ふ事は勿論未だ判て居ないが、之も固態の時の關係が其の儘融體の場合にも當嵌るものと假定すれば  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Al$  等に關する  $a$  の値は大體

$$Ni \dots \dots \dots a = 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \quad (12)$$

<sup>10)</sup> Ribbeck, F.: Zeits. Phys. 38 (1926), S. 772.

<sup>11)</sup> Peritz, H.: Phil. Mag. 7 (1926), p. 1148.

<sup>8)</sup> Mott & Jones: Properties of Metals and Alloys.

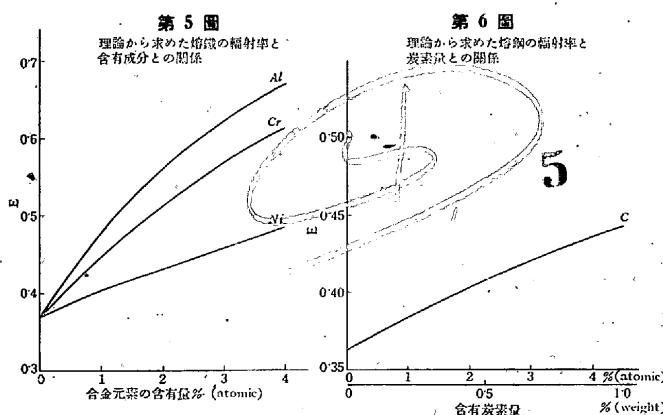
Fröhlich: Elektronentheorie d. Metalle.

<sup>9)</sup> Borelius, G.: Handb. d. Metall Physik Bd. I. 1ste Teil. S. 318.

$$Cr \dots \dots \dots a = 6 \times 10^{-6} \Omega^{13})$$

$$Al \dots \dots \dots a = 12 \times 10^{-6} \Omega^{14})$$

となる。熔融状態では純鐵の抵抗が増加するのと同じ割合で、 $a$  も増加すると假定して  $p=1\sim 4$  の場合に就き(3)及(8)から計算した  $\epsilon$  の値を第5圖に示す。之に依れば合金元素添加に依る輻射率の増加の割合は  $Ni, Cr, Al$  の順に大きくなつてゐる。尙合金元素として非金属を取りの場合にも(8)式が成立つとして炭素の例に就き計算した結果を第6圖に示す。



以上の結果はすべて純二元合金の場合に就て理論的に求めたものであり、然も理論の取扱を簡単にする爲に色々假定を設けてあるので、之が直に實驗結果と定量的に一致しなくとも別に不思議はないが、唯定性的な傾向だけに關しては見當が付くであらう。特に上の理論は凡て酸化せざる平滑な熔融金屬の面からの輻射に就て取扱て來たのであるが、通常空氣中で實驗する場合には如何なる工夫を拂ても常に多少とも表面が酸化して居らぬ場合は無く、從て色々な條件(例へば表面附近の電氣抵抗等)が大に異て来る。此の場合には主として表面の酸化膜が問題になるが、それと同時に表面附近では熔融金屬中へ生成酸化物が溶解して一種の溶液を作り居るとも考へられるから、此の溶液の物理的性質、或は生成酸化物の  $Fe$  中への溶解度等も問題にしなくてはならない。諸學者の研究の結果に依れば、熔融鐵に對する  $FeO$  又は  $O_2$  の溶解度は  $1,535^{\circ}C$  で  $0.94\%$   $FeO$  ( $0.31\% O_2$ )、 $1,600^{\circ}C$  で  $1.36\%$   $FeO$  ( $0.30\% O_2$ )、 $1,700^{\circ}C$  で  $2.20\%$   $FeO$  ( $0.45\% O_2$ ) であるから熔融鐵の表面が空氣に接して居ると、如何しても幾分かは生成した  $FeO$  が表面附近に溶け込んで内部の方と異なつた状態になると見て良い。

<sup>12)</sup> Circ. Bur. Stand. Washington p. 67 (1921).

<sup>13)</sup> Adcock, F: J. Iron and Steel Inst. 123 (1931) p. 99.

<sup>14)</sup> Wiss. Abb. Physikal.-Tech. Reich. 4 (1918) S. 271.

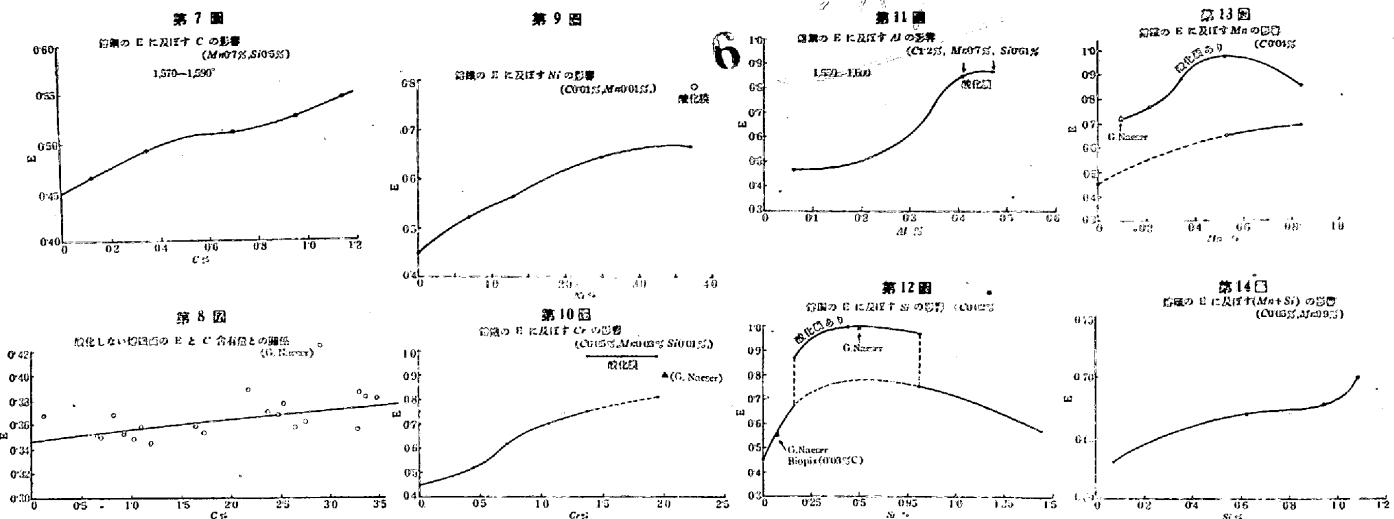
又  $C, Si, Mn, Ni, Cr$  等の元素が加はるとそれ自身が鐵の中に溶けて其の輻射率を増大せしめるのみならず、更に  $Fe$  と空氣中の  $O_2$  との反応を助長する如く働き、從て其の二次的結果として輻射率を増大せしめる場合が多い。之等の結果から判る通り熔融鐵合金の表面附近の抵抗は、空氣中では上に計算したものより大きいと考へられるから輻射率の値も一般に計算で得た値よりも大きくなるであらう。計算値は起り得る輻射率の理想的最低限値を示して居るとも言ふ事が出来る。次に實驗結果に就て述べる。

#### IV. 熔鋼輻射率に及ぼす各種合金元素の影響

實驗に使用した爐は  $50 kg$  の高周波爐であるが、普通やつてゐる様に爐にライニングを施して其の中へ直接材料を裝入する事をせず、 $20 kg$  入り位の黒鉛坩堝を高周波爐中に置いて、此の坩堝の中で材料を熔解した。尤も黒鉛坩堝に就ては内部にライニングを施して炭素が鐵中へ溶け込むのを防いだ。裝入に際しては成る可く材料を多量使用して熔鋼面が坩堝の縁から餘り下らない様にした。(坩堝内面からの反射に依る影響を出来る丈け除く爲である)。

輻射率は既述の如く  $Fe-W$  热電対及光高温計で夫々真溫度及輝度溫度を同時に測り、兩者から計算で求めた。使用した光高温計は纖條消失プロット型のもので、實驗直前に日本學術振興會第 19 小委員會所定の方法に従ひ、商工省中央度量衡檢定所で檢定済の標準電球に依り較正して置いた。測定手としては豫め以前に報告した様な適性検査の結果に依り、人的誤差の少い撒布度の小さい者を選んだ。測定に際して測定手は成る可く被測面との角が直角に近くなる様に位置し、測定前に對物、接眼レンズを充分清拭して實驗誤差を可及的小ならしめる様努力した。

最初に純鐵を  $15 kg$  熔解し、酸化してゐない面の輻射率を測定した所  $0.45$  を得た。次に銑鐵及黒鉛を少し裝入して熔解するのを待ち、分析用の試料を汲取てから矢張り酸化して居ない面の輻射率を測定した。測定後分析用の試料を採取して、再び黒鉛を入れ前と同様な操作を繰返した。斯くて熔鋼の輻射率に及ぼす  $C$  の影響を調べた。測定の前後に分析試料を取たのは測定中に熔鋼の成分が變化するのを恐れたからである。尤も測定に費した時間は極めて短かかったので、此の心配は無かつた。各炭素含有量に就ての輻射率測定は引繼いて數回行ひ其の平均を取た。得られた結果を第7圖に示す。輻射率に及ぼす炭素含有量の影



響は後に述べる他の元素の影響に比べて比較的小さい様である。炭素含有量が0~1.2%（以下合金元素の含有量は凡て重量百分率で示す。）迄増加した時に輻射率は0.45~0.55と變化して居る。尙此時の熔鋼の温度は1,570~1,590であった。從て温度の變化に基く輻射率値の誤差は大體無視して差支へないと思ふ。測定に際して炭素含有量が0.2%以下の所では酸化膜の無い面を定的に作る事が非常に困難で測定もやり難かつた。炭素含有量が増加して0.9%位になると熔鋼中のCがFeと空氣中のO<sub>2</sub>との結合を防げる爲か、比較的酸化して居ない面を作り易く測定も確實に行へた。今参考の爲にG. Naeser<sup>2)</sup>に依る結果を第8圖に示す。此の場合は測定値のバラツキが大きく炭素含有量と輻射率値との関係が餘り明瞭でないが、全體として我々の得た結果よりも低い値を示してゐる。又この時の測定温度の範囲は1,300~1,500°Cに亘て居るので、温度の影響も可成り入って來てゐると考へられ、之がバラツキの一因を爲して居るのであらう。

第9圖は熔鐵の輻射率に及ぼすNiの影響に就ての実験結果である。実験に使用した爐、測定方法等は凡て前の場合と全く同一であるから説明は省く。使用した材料はC0.01%の純鐵で之に純ニッケル（モンドニッケル）を少量添加して行つて、各場合の輻射率の変化を測定した。Niの分量が4%近くになると熔鐵の表面に酸化物の膜が出来易くなり、此個所では輻射率は不連續的に高い値を示す。第9圖で見れば判る様にNi3.7%の所で酸化膜の無い所の面の輻射率は0.66であるのに酸化膜の所では0.79なる値になつて居る。前節に於て理論から求めたNi添加による輻射率増加の割合を第9圖と比較して見るに、後者の方が増加の割合が遙に大きい様である。之は前にも述べた様

に、表面に出来た酸化物質で、熔鐵の表面附近に熔解してゐるものゝ分量が、Niの增加と共に増すからであらう。

第10圖は熔鐵の輻射率に及ぼすCrの影響に関する實驗結果である。一般にNiに比してCrは輻射率をより高くする傾向がある。使用した原材料は0.05%C, 0.03%Mn, 0.01%Siの鐵で前の實験に用ひた材料と大差ないがCr添加に依る輻射率の増加は極めて顯著で、1%Crの所で既に0.7近くに達して居り、Niが4%の場合に匹敵する。之を前節の理論から求めた結果と比較するに、輻射率の絶対値はNiの場合と同様理論値に比して實驗値が遙に高いが、輻射率に及ぼす影響ではNiとCrの相對的關係が非常に相似して居るのが見られる。尙Crが約1.4%以上の所では熔鐵表面は不安定で、酸化膜様のものが出來易く輻射率も不連續的に1に近い値を取る。一旦酸化膜が表面に生すると後はCrの含有量が増加しても輻射率値は變化しない。参考の爲にG. NaeserがBiopixで測定した熔融せるCr鋼の輻射率の値を圖中に記入して置いたが、丁度我々の實験に於ける酸化膜の所の値と酸化して居ない面の値との間に來てゐるのが見られる。尤もNaeserの測定は我々のものよりも炭素含有量の多いCr鋼に關する結果であるから、兩者が一致しないのも無理は無い。（多分Naeserは薄い酸化膜のある面に就て測たのであらうと思ふ。）然し夫れは別としても炭素含有量を多くするとCrによる輻射率値の増加の割合が比較的少くなるのではないかと云ふ氣がする。此點更に研究して見る積りである。

第11圖は熔鐵の輻射率に及ぼすAlの影響を示してゐる。實験方法、實験裝置等は一切前のものと同一であるが使用した材料は1.2%C, 0.7%Mn, 0.6%Siの高炭素鋼であつて、之はNi, Cr等の影響を見る爲に使用したもの

のと異てゐる。Alを添加する時に純鐵又は低炭素鋼を下地の材料として用ひると、Alが酸化されて殆ど鋼中へ入らないので、炭素含有量の多い鋼を使たのである。圖を見ると判る様に Al の含有量が 0.1~0.2% 位の時には輻射率の上に殆ど何等の影響も見られず、肉眼で熔銅表面を見ても非常に平滑な鏡状を呈してゐるが、約 0.4% 以上になると急激に酸化膜が生じて表面を覆ひ、從て輻射率も不連續的に 1 に近い値となる。0.2~0.4% 位の含有量の時は一部酸化膜が生じて上に述べた兩極端の中間状態を呈する。其の酸化膜の出来様とする所で測定すると輻射率の値も丁度中間に近い値を取る、又 Al の含有量を 0.5% 以上に増して行ても、輻射率値は殆ど不變である。但し之は炭素含有量が約 1.2% の場合に就てであるから、熔銅中の炭素の量を變化させれば又違た現象が見られるであらう。前節の理論から求めた曲線(第5圖)に依れば Al の添加は Ni, Cr に比して輻射率を最も多く増す效果がある様であるが Al を或程度以上添加すると酸化膜が出来る爲に急に輻射率値が増すが、Ni, Cr の時の様に連續的には増さない。然るに理論曲線では Ni 等と同じく連續的に増してゐる。前節の理論では、Al, Ni, Cr 等の元素の他の元素(例へば O<sub>2</sub>, Fe 等)に對する化學的作用が凡て等しいとして取扱てあるので、Al の場合の様に鐵中に溶けてゐる部分の物理的作用よりも熔鐵又は空氣中の酸素との複雑な化學的關係の方が強く利いて来る様なものでは、あの理論が其儘適用出來ない事になる。但し實驗結果を現象論的に見れば、其機構は兎角としても含有量が微量で、且つ輻射率値を可成増す點では Al が確に第一である。

第12圖は熔鐵に Si を添加した時の輻射率値の變化を示してゐる。使用した材料は 0.02% C の純鐵である。Si に就ては金屬元素を添加した時と全く違た結果を得た。即ち圖で見られる様に Si 含有量の增加と共に一時輻射率の増大が起るが、更に Si の分量を増して行き約 0.8% 以上にすると今度は徐々に輻射率が減少して行く、そして Si 含有量—輻射率曲線に極大が現れる。表面状態を觀察してみると、最初極く少量の Si を加へた時は表面が寧ろ清潔になるが、幾分 Si の量を増すと忽ち表面に酸化膜様のものが生じて一面に覆はれ輻射率の値が増大する。Si の分量を少しづつ増して行くと暫く此の状態が續いて輻射率は略 1 に近い値を示し、Si の分量に依り餘り左右されない。此期間には清潔な酸化膜の無い金屬面は極めて不安定で存在し難い。引續き Si 添加の量を増して行て熔鐵中の Si

含有量が約 0.8% 位になると突然再び酸化膜様の面の外に綺麗な面が現出して來て、其處での輻射率は約 0.75% 位の値を取る。更に Si の分量が増加して行くと共に清潔な金屬面は愈々安定になり、その面の輻射率も連續的に小さくなつて行く。圖から判る如く我々の實驗では Si 含有量が約 1.4% の時に熔鐵面の輻射率値は大體 0.56 で、此の値は Si が 0.2% の時の輻射率値 0.67 よりも可成小さかった。斯く Si の場合には Ni や Cr と異なった現象を呈するのは Si と O<sub>2</sub>, Si と Fe 又は Fe と O<sub>2</sub> 各相互の間の化學的反應に依るのであらうが、其機構は多分 Si が増加すると表面に FeO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) が生ずる代りに SiO<sub>2</sub> が生じ、從て Si が Fe と空氣中の O<sub>2</sub> との結合を防げる事になり、一方生じた SiO<sub>2</sub> はドンドン熔鐵中へ熔解して行く爲、Si を含有しなかつた時に比して、清潔な熔鐵の表面が現れて來るのに基くのでは無いかと思ふ。尤も母金屬として純鐵を用ひずに炭素量の比較的多い鋼を使用するならば、結果は又自ら異て來るであらう。尙 Cr の時の様に G. Naeser<sup>15)</sup>に依る結果を圖中に記入して置いたが、我々と測定方法の違ふ Naeser の結果も、我々の得た結果と一致して丁度曲線上に乗るのは興味深い現象である。

第13圖は Mn 添加の影響を示してゐる。母金屬の熔鐵は大體純鐵に近く、炭素含有量は約 0.04% である。Mn も Si の時と同様に Mn 含有量のある百分率の所では輻射率曲線に極大が出来る、但し Si と異なるのは Mn の量の多少に關はらず、殆ど常に熔鐵表面が酸化膜様のもので蔽はれてゐる事で(尤も Mn の含有量 0.8% 位の所迄しか測定してゐないが)。偶々金屬面が現れても極めて不安定である。圖中酸化膜の無い面の輻射率値として載せてある曲線は如何にして求めたかと言ふに、之は Mn 含有量が比較的多い所で二點測定して實線で結び、後は Mn 含有量零即ち純鐵の輻射率 0.45 近點線で結んだもので、此の點線の部分は全然清潔な金屬面の存在し得ない範圍である事を意味してゐる。然し Mn の含有量が増して來ると不安定乍ら金屬面が出て來る事がある。實線の部分は其の様な面に就て測つたのである。

第14圖は熔鐵中に Mn と Si が共存してゐる場合に輻射率が如何になるかを見る爲行た實驗結果で 0.05% C, 0.9% Mn の鐵に Si を少し宛加へて行た時の輻射率値の變化が示してある。此場合には Si 或ひは Mn のみを添

<sup>15)</sup> Naeser, G: Stahl. u. Eisen 59(1939), S. 592.

加した場合と違て輻射率の曲線に極大が現れず, Si 含有量の増加と共に輻射率も増して居る。又酸化膜も餘り生じなかつた。從て實際の鋼では多くの場合 Mn, Si の双方を同時に含んで居るから、恐らく Mn 又は Si の含有量を變化させても輻射率に極大値を生ずる様な事は無いであらう。

Si 及 Mn を含んでゐる熔鐵の輻射率に關しては既に W. H. Spencer<sup>16)</sup> K. Guthmann<sup>17)</sup> が夫々實驗結果を發表してゐるが、Guthmann に依れば一般に銑鐵では Si 含有量が増加すると、表面の酸化に影響して輻射率が高くなるとの事である。又彼は高爐よりの出銑溫度を Bioptix で多數測定した結果得られた眞溫度、輝度溫度間の差が我々である點に着目して統計的に研究した所、其原因を Mn 含有量の差に歸す可しとの結論を得、結局 Mn 含有量の多いものは輻射率高く、少いものは輻射率が低いと言ふ結果になったと報告してゐる。我々の實驗に於ても第 14 圖で見る如く Mn, Si 等が共存してゐる時は其含有量を増すと共に輻射率が増大してゐるから、實驗方法を異にしてみても得られた結果は Guthmann の夫れと一致してゐる譯である。

## V. 熔鋼の輻射率に及ぼす 差物の影響に就て

上述の如く熔鋼又は熔鐵へ合金元素を添加して行くと、或割合で輻射率の値も變化して行くから、逆に輻射率を測定して添加した合金元素の分量を知る事が出來はせぬかと考へられる。尤も同時に多數の合金元素を添加する様な場合は甚だ複雑で結果の解析が困難であらうが、母金屬の成分为既知であり、添加金屬の分量が少い時には之は確に可能な筈である。今其の一例として熔鋼又は熔鐵に差物をして其の輻射率を測定し、又同時に試料を採取して化學分析を行ひ兩者の關係を見て見た。特に Al, Si 等の如く一旦差物しても空氣中の酸素と反應して外部へ逃げて行く爲、熔鋼又は熔鐵中に含有される分量が時間の経過と共に變化する様なものに就き、時間と共に如何に輻射率が變て行くかを測定し、又試料を何回も取て化學分析を行ひ、双方の傾向が果して一致するものか如何かを見た。此事に就ては既に G. Naeser<sup>18)</sup> が實驗して 1939 年の Stahl u.

Eisen に發表してゐるので、我々の實驗を述べる前に Naeser の得た結果を簡単に述べる。

Naeser は高周波爐でアームコ鐵、普通炭素鋼、銑鐵等を熔解し、之に少量の Al, Si, Mn, Cr 等を添加して時間と共に表面の輻射率が如何變化するかを觀測し、別に分析試料を取て化學分析を行ひ、分析結果と輻射率値の變化との關係を求めてゐる。此處には其の内、熔鋼に及ぼす Al, Si, Mn, Cr 等の差物の影響に就て概略を紹介し、我々の結果との比較對照を行ふ事にする。Naeser の採用した輻射率測定方法は Bioptix による方法であつて Bioptix の “Farb-Temperatur” を眞溫度とし “Schwarz-Temperatur” の読みと比較して其の差を取り、此の溫度差に就て論じて居るのであるが、現在は便宜上凡て溫度差を輻射率に換算して説明する事にした。尙周知の如く Bioptix の “Farb-Temperatur” は普通の所謂色溫度と異り、特殊の工夫に依て熔鋼（熔鐵）の場合に限り眞溫度に一致する様に細工されてゐるから Bioptix の “Farb-Temperatur” を其眞溫度としても少しも差支へない譯である。

第 15 圖は 0.16% C, 0.03% Si の熔鋼に Al を加えた時の輻射率の變化を示す。圖の縦軸には輻射率、横軸には時間（分）が取てある。圖中に百分率の單位で記入してある數字は、化學分析の結果に依る Al 含有量である。又曲線上の所々に附してある番號 1, 2, ……は説明の便宜上用ゐたものであつて、即ち (1) で約 0.05% Al を加へると熔鋼表面が鏡状に綺麗になり輻射率が小さくなる(2)。然し間も無く加へた Al は全部燃焼してひ、又元の様に熔鋼表面は輝きを失て輻射率は再び大きい値を取る(3)。次に (4) で少しく多量 (0.1% Al) を加へる事に依り、今度は表面が甚しく酸化されて (4) から (5) の間で見る様に輻射率が非常に 1 に近くなる。此時熔鋼表面は一様に薄い酸化膜で蔽れて居り、之を拂ひ除ける事が出來ない。所が暫くすると突然酸化膜が破れて綺麗な金属面が現れ (6) の様に小さい輻射率を示す。此點では Al の含有量は約 0.04 % である。更に時間が経つと再び徐々に酸化されて行つて輻射率も増大する (7)。此後は熔鋼表面は所々酸化膜が出来たり消えたりして不安定であり、從て得られた輻射率の値も (7)～(8) に見る様に動搖してゐる。Naeser は此の實驗の外にアームコ鐵、銑鐵に就き同様な實驗を行ひ、之等を綜合して次の様な結論を得た。即ち熔鋼（熔鐵）に Al を添加する場合、ある適當な分量の Al を加へると、脱酸

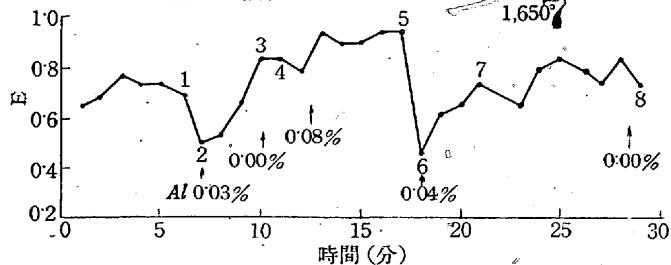
<sup>16)</sup> Spencer, W. H.: Trans. A. I. M. F. Iron & Steel Div. 120 (1936), p. 189.

<sup>17)</sup> Guthmann, K.: Stahl u. Eisen 57 (1937), S. 1, 245.

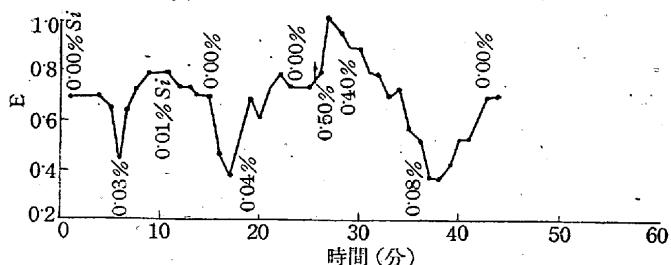
<sup>18)</sup> Naeser, G.: Stahl u. Eisen 59 (1939), S. 592.

第15圖 G.Naeser の實驗

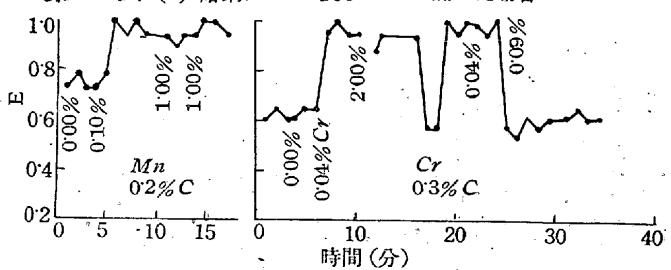
(1) Al を熔鋼(C 0.16%, Si 0.03%)に加へた場合の E の變化



第16圖 (2) 熔鋼に Si を加へた場合



第17圖 (3) 熔鋼に Mn 及び Cr を加へた場合



作用により熔鋼(熔鐵)を清淨化して輻射率を小さくするが Al の量が多過ぎると夫れ自身の酸化の爲に却て輻射率を大ならしめる結果となる。鋼の品質と云ふ點から考へると前者の場合は非常に良好な結果を得るが、後者の如く輻射率を増大せしめる程度に Al を加へた場合には、非金属介在物の量が多く品質を下げる。此の適當な Al の分量は炭素含有量に無關係に大體 0.03% 位である。(但し炭素含有量の多少は熔鋼中の Al が空氣中の酸素と反応する速度に影響を及ぼす。炭素量の少い程速度が速い。)

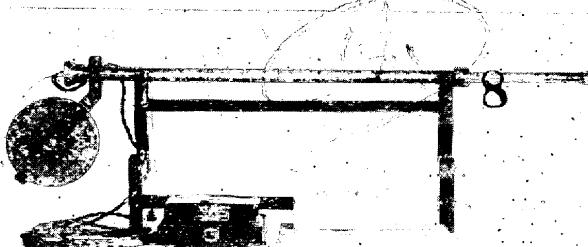
Naeser は更に 0.3% C の鋼に Si を添加して輻射率の変化を測定したが、Al の時と全く同様な結果を得た。之を第 16 圖に示す。Al の時の如く Si を加へ過ぎると表面が酸化されて輻射率が 1 に近くなるが、此の様な時には出来た製品には Si, O<sub>2</sub> を比較的多く含んでゐると云ふ結果になる。

第 17 圖は同じく Naeser が Mn と Cr に就き前と同様な實験を行った結果を圖示したものであるが、此の場合には Al や Si の場合と全く違った様子を示す。即ち Mn は 0.1% から 10% 迄、Cr は 0.04% から 2% 迄變化さ

せて行ても、Al や Si の時の様に脱酸作用の爲に綺麗な金屬面が現れて來る點が無く、Mn や Cr の量が多くなるに従て表面が輝いた酸化膜様なもので蔽はれて來て、輻射率が増大する。今 Cr 添加の爲輻射率の高くなつて居る輝いた面に還元性ガスを導入してやると忽ち表面が鏡の様な金屬面となるから、表面を蔽てゐたものは酸化物であった事が明瞭になる。或ひは又少量の Si を加へてやると、表面の酸化膜が消えて綺麗な金屬面が現出する。Al を加へても殆ど此の様な現像が起らぬ所から、前者の場合には表面に於ける生成酸化物の融解點が Si の添加により低下して、其結果熔鋼中へ吸收されて了つたとも考へられる。

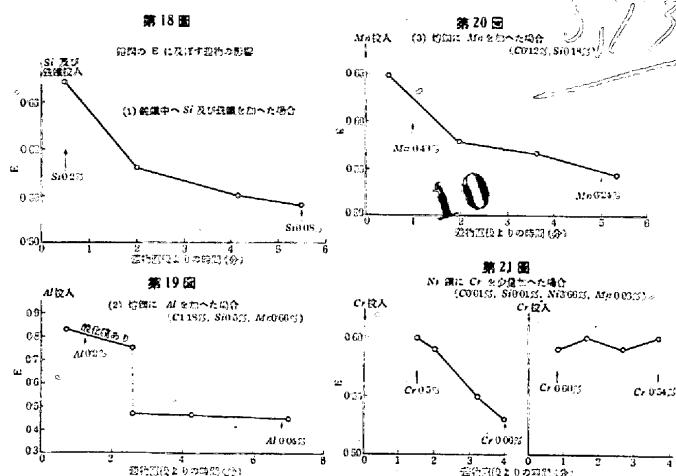
以上は Naeser の實驗の概略であるが、熔鋼の表面状態、或ひは品質と輻射率との関係について幾多の獨創的な見解が含まれてゐて興味深いものがある。次に我々の行た實驗結果を記して Naeser の夫れと比較して見る事とする。我々の場合は Naeser の如く熔解途中に何回も差物する事をせず、概ね一回丈け差物して其後時間と共に輻射率並に化學成分が如何に變化するかを見た。實驗に用ひた爐、測

寫真 1.



寫真 2. 定方法等は、一切前節に述べたものと同一であるから此處には述べない。

第 18 圖は純鐵を熔解して置いて之に Si を投入し時間と共に輻射率の變化する状況を見たものである。圖の縦軸に輻射率、横軸に差物直後からの時間(分)が取てある。又圖に記入してある Si の含有量は化學分析の結果を示す。圖を見れば判る如く、Si 投入直後に約 0.67% であった輻射率は 2 分後に 0.58、4 分後に 0.55、5 分 30 秒後には 0.54 に下つて居る。一方化學分析の結果は投入直後に 0.2% Si であったが、5 分 30 秒後には 0.08% Si に減つてゐる。前節の熔鐵に Si を添加して其の含有率との関係を見た際には、Si 含有量の餘り低い所は實驗して無いので現在のものと比べる譯に行かないが、Naeser の實驗結果と比較すると其の傾向は大體一致してゐる様である。此事を應用すれば Si を差物し

第18圖  
鉄湯に Si 及び Mn を加へた影響

た後熔銅の輻射率の変化を測定する事に依り、銅湯中の Si 含有量が刻々如何に減少しつゝあるかが簡単に求められるであらう。尙第 18 圖の輻射率は凡て酸化してゐない面に就て測定したものである。

第 19 圖は熔銅に Al を差物した場合を示す。使用した熔銅は成分が 1.18% C, 0.5% Si, 0.66% Mn の高炭素銅である。圖に於て縦軸、横軸の取り方は凡て前と同様である。Al 投入後約一分経てから試料を採取して化學分析を行たら、Al 含有量 0.2% を得た、更に 7 分後に取た試料の分析結果は Al 0.04% で、熔銅中に含有されてみた Al の大部分は燃焼逸散した事が判る。一方輻射率の方は、Al 投入直後は全く表面が酸化膜様のもので蔽れて、如何に拂ひ除けても直に後に又酸化膜が生じ金屬面が現れないで、已むを得ず酸化膜面に就て測定した所極めて 1 に近い値を得た。投入後 2 分間餘り此様な状態が續いて輻射率の値も最初に得たものと殆ど大差ない値を示したが、Al 投入後約 2 分 30 秒位経つた時、突然酸化膜が數個所で分裂して清淨な金屬面が出て來たので、直に此面に就て輻射率を測定し約 0.46 なる値を得た。引續き（最初から 7 分後即ち實験を終る迄）表面の状態も略一定で輻射率も大體 0.46 附近に靜止してゐた。此の結果を見るに、熔銅中の Al 含有量が相等多い時には表面は必ず酸化膜で蔽れて非常に 1 に近い輻射率を與へるが、Al の含有量がある限界量以下になると、却て Al の脱酸作用の爲銅湯表面を清淨にし、輻射率も前のものに比して不連續的に小さい値を示す事が分る。0.46 なる輻射率の値は我々の實験に依れば、熔純鐵の酸化されてゐない面の夫れに近く然も現在測てある熔銅は C を 1.18% も含んでゐる高炭素銅であつて、表面が空氣に觸れてゐる時はもつと高い輻射率を示すのが普通であるから、此の様な高炭素銅で、此の様な低い

輻射率を得たと云ふ事は熔銅中の微量 Al が如何に酸素に對する保護作用（脱酸作用）を勤めて居るかの一つの證據となるであらう。尙此の結果が前述の Naeser の實験結果と極めてよく一致してゐる事は改めて説明する必要も無いと思ふ。

第 20 圖は 0.12% C, 0.18% Si の熔銅に Mn を差物した場合である。輻射率測定は出来る丈け酸化してゐない面に就て行たのであるが、空氣中の實験であるからどうしても幾分か酸化された状態になるのは避け得ないと思ふ。（多分非常に薄い酸化膜が表面を蔽てゐるのであらう）。Mn 投入後約一分目に分析試料を採取して、化學分析を行たが其結果は Mn 含有量が 0.49% であった。5 分後に取た試料の分析結果では Mn 含有量 0.24% で Al や Si 程では無いが、Mn も矢張り相等燃焼逸散する事が判る。輻射率値は投入後 30 秒目に 0.65, 2 分目に 0.58, 3 分 30 秒目に 0.57, 5 分 20 秒目に 0.54 で大體 Mn 含有量の變化と平行してゐる。尤も前節で、熔鐵に Mn を添加して輻射率の變化を見た際には、Mn 含有量 0.2~0.8% の範囲では殆ど酸化膜で蔽はれて、金屬面は假令偶々現れても甚だ不安定であったが、あの實験の際は純鐵を母金屬に使用して居るのに對して、現在の實験では C 及 Si が相當量共存してゐる熔銅であり、兩者の結果が一致しないのは當然である。寧現在の實験は Mn と Si が共存してゐる第 14 圖の状態により近いとも言ふ事が出來やう。

第 21 圖は熔融 Ni 鋼に Cr を少量加へて輻射率の變化を見た實験結果を示してゐる。使用した鋼の成分は 0.01% C, 0.01% Si, 3.66% Ni, 0.03% Mn で Ni 鋼と云ふより Fe~Ni 合金と言った方が良いかも知れない。右圖は Cr を差物してから其儘放置して時間と共に輻射率が如何に變化するかを見たものであり、左圖は Cr 投入後最初の分析試料を取てから、銅湯の量を増して含有 Cr の百分率を減少せしめ、其の前後に於ける輻射率の變化を見たものである。右圖で見る如く Cr は Al, Si 等と異り、空氣中の酸素其の他と化合して熔銅外に散逸する量が極めて少ないので、化學分析の結果も Cr 投入後 50 秒目と 3 分 40 秒目とで殆ど差が無く、前者が 0.60% Cr であるのに對して後者は 0.54% となつてゐる。一方輻射率の方も 0.59~0.60 と殆ど變化して居ず化學分析の結果とより一致した傾向を示してゐる。然るに左圖で見る如く Cr 含有量が變化してゐるものでは、輻射率も之に對應して相當其の値が變化して居る。即ち Cr 投入後 1 分 30 秒目の分析

結果 0.5% から 4 分目の分析結果 0.06% と熔鋼中の Cr 含有量が変化して居るので對して輻射率の方は 0.60 から 0.53 と變化して居り、明かに Cr 含有量の減少に平行してゐる。從て若しも此の鋼に就て、Cr の含有量と輻射率値との關係を豫め實驗に依り定めて置くならば、化學分析を一々行はなくとも簡単に輻射率を測定する事に依り、遂に Cr 含有量を推定する事が出來やう。

## VI. 精鍊中に於ける熔鋼輻射率の 變化に就て

以上述べて來た事から判る様に熔鋼又は熔鐵の輻射率と其の成分との間には函數的關係が存在してゐる。前節、前々節等で問題にして來たのは何れも普通の合金成分で、而も其數が一つか二つの場合のみに關してであつたけれども、其の外合金元素が多數同時に存在する場合は勿論、特殊な微量含有元素、熔解ガス等も熔鋼輻射率値を左右する重大な要素であるかもしれない。唯之等に就ては實驗技術上系統的研究が仲々困難なので、差當て結果の解析が容易に行はれ得る場合だけを選んで、上述の様な實驗を行て見たのである。

扱、然らば我々の本來の目的である熔解精鍊中の鋼の輻射率は、一體他の如何なる事實と關聯してゐるのであらうか。緒言にも簡単に述べて置いた様に、製鋼技術者は普通直觀的に斯く判断してゐるのであるが、確かに精鍊経過と熔鋼からの輻射線との間に何か函數的な關係が存在してゐるに相違ない。勿論輻射率だけが其の全部では無いが、輻射線の色を決定する最大エネルギーの點の波長と共に、輻射線の強さを支配する輻射率も、精鍊経過との關係に於て重要な役を買つてゐるであらう事は想像に難くない。然し周知の如く鋼の精鍊経過は極めて複雑であつて、到底前に述べた實驗室の小高周波爐に於ける實驗等に比す可くもない。現に精鍊時に於ける最も簡単な物理化學的反應でさえ未だ完全に解けてゐるとは言へないのである。其上鋼に含有される元素の數も一つ二つでは無く、其の精鍊中に於ける變化も多種多様であつて、前節、前々節等で行た實驗結果の重疊、或ひは夫れからの類推等に依り、何物かを引出さうとしても絶対に不可能である。換言すれば精鍊時の熔鋼を輻射率の立場から研究するには其の内の一元素、一反應のみに着目して行ふのでは不可で、どうしても全含有元素、全反應を一縛めにして觀察しなくてはならない。但し現在の所では熔鋼中の凡ゆる元素の相互反應を同時に観測

する方法が知られてゐないから、便宜上熔鋼中に存在する各成分元素の時間による變化を一つの圖中に纏めて書き、之と輻射率變化曲線とを對照して研究する事とした。

精鍊中の熔鋼に就て當所で日常分析してゐる成分は普通 C, Mn (中に Si の分析を行ふ場合もある) を主としてゐるので、茲でも此の二成分の時間による變化に著目する事にした。尤も此外に微量に含まれてゐる多數の合金元素、ガス (特殊鋼では可成多量に含まれてゐる合金元素) 等に就ても充分注意する價値があるのであるが、之等に關しては實際現場で分析してゐる場合が少く、偶々少數の分析結果があつても、此處で行はうとして居る様な統計的研究の目的には副はないから、只今は C, Mn, (Si) のみに限定して取扱ふ事にしたのである。又前節に於ける Naeser 及我々の實驗結果を仔細に觀察して見ると、特に Al の場合に就て、Naeser の場合も我々の場合も均しく Al の或適當な微小量では、輻射率を著しく小さくする事が判る。Si の場合に就ても Naeser の實驗に依れば似た様な結果が得られてゐる。之から考へるに、輻射率が小さいと言ふ事は熔鋼或ひは熔鐵の面が清淨で、酸化膜の如きものが存在せず、鏡状の金屬面が現れてゐると言ふ事に外ならないから、輻射率を小さくするに役立つ微小量の Al は、恐らく熔鋼に對して斯くの如き清淨作用を行つてゐるに違ひない。然るに Al は脱酸作用が盛であるから、Naeser も言つてゐる如く此清淨作用とはよりも直さず脱酸作用の事であらうと想像される。從て熔鋼に對して此處に述べた意味の清淨作用と反対の作用を行ふものは酸素と云ふ事になるのであって、空氣中又は他の所から入て来る酸素が熔鋼中にとけて熔鋼と反應し熔鋼を汚染するであらう。熔鋼に接する酸素が多量に存在するか、或ひは他の元素の觸媒作用により、熔鋼と、夫れに接してゐる酸素との反應が促進されると熔鋼面に酸化膜を生ずる結果になる。熔鋼が汚染されると輻射率は大になるのであるから、結局熔鋼中に含有される酸素の量が多い時は輻射率が大であると考へても強ち無理では無い様にも思へる。此様な根據の下に、精鍊中の熔鋼を輻射率の立場から研究する時の熔鋼の狀態を表す一つの指數として、C, Mn の外に更に熔鋼中に含有される O<sub>2</sub> の分量の變化を附げ加へる事にした。然して通常熔鋼中では酸素は FeO の形で存在すると考へられるので、以下凡て O<sub>2</sub> の代りに FeO を使用する。

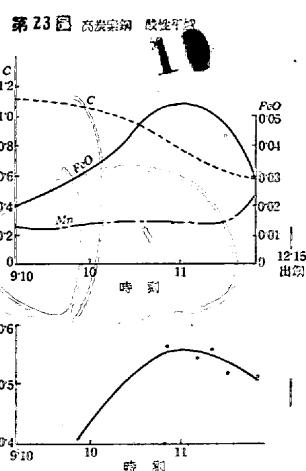
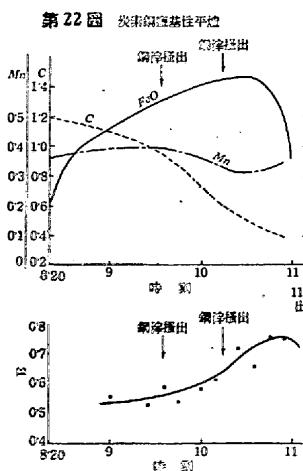
扱熔鋼中に存在する FeO の分析法としては Herty 法、或ひは夫れを改良した幾つかの方法があるが、何れも未だ

検討の餘地がある様である。當所で使用してゐる分析法は主として Herty 法である。但し必ずしも凡ての熔銅に就て  $FeO$  の分析を行つてゐる譯では無いので、此處では  $FeO$  の値として熔銅中の脱炭反応から計算で求めた結果を使用する事にした。尤も Herty 法に依り實驗分析した結果の判明してゐるものに就ては、計算結果と平行して分析結果も圖示してある。 $FeO$  を求める計算法は H. Schenck, W. Riess u. E. Q. Brüggemann<sup>19)</sup> が熔銅中に於ける  $FeO$  と C との反応から導いた式

$$[FeO] = (v + k_2 p_{CO}) / (\sum C) k_1$$

を用ひるのであるが、此處に [ ] は熔銅中に含有されてゐる成分たる事を意味し  $\sum C$  は熔銅中の全炭素量、v は脱炭速度、 $p_{CO}$  は熔銅から反応に依り遊離された CO ガスの壓力、 $k_1$ 、 $k_2$  は反応の平衡恒数である。既に H. Schenck 等に依り各  $\sum C$  に対する  $k_1$ 、 $k_2$  又は  $k_2 p_{CO}$  が酸性及鹽基性平爐に關する實驗で求められて上記文獻中に記載してあるので、現在は之等の常數値と化學分析結果から得られた  $\sum C$  及 v を使て  $[FeO]$  の計算を行つた。尤も v は化學分析の結果から直に得られる譯では無いけれども、炭素含有量の時間に依る變化曲線を畫けば、此の曲線から容易に脱炭速度一時間曲線が求められる筈である。尙電氣爐の場合にも同様な方法で  $FeO$  を計算したが、此の事に就ては後に又述べる。次に個々の結果に就て説明する。

**A) 平 爐** 平爐に於ける測定は全部で約 20 熔解程行たが此處では其の代表的なもの 6 個に就て述べる。第 22 圖は鹽基性平爐に於ける結果を示す。上圖の方は精錬中に於ける各成分の變化を示して居り、下圖は輻射率の變化を表して居る。圖の横軸には何れも時刻が取てあり、

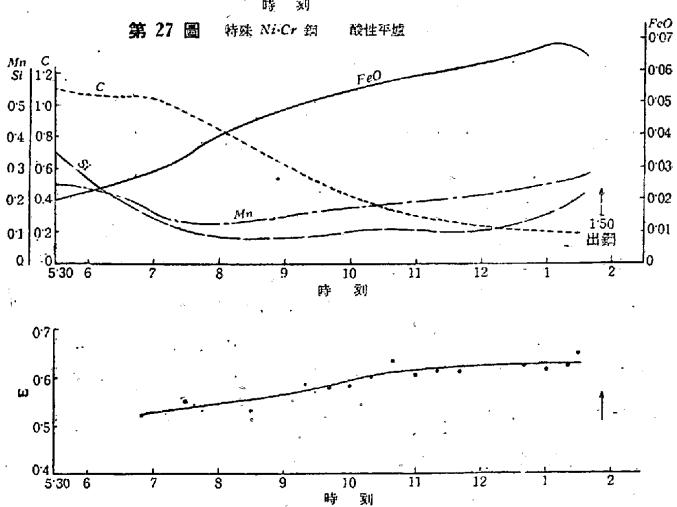
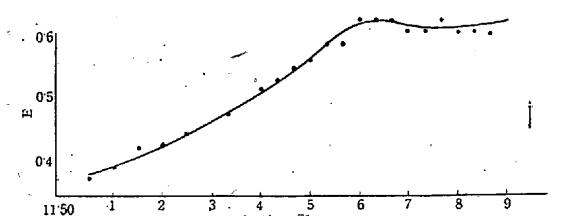
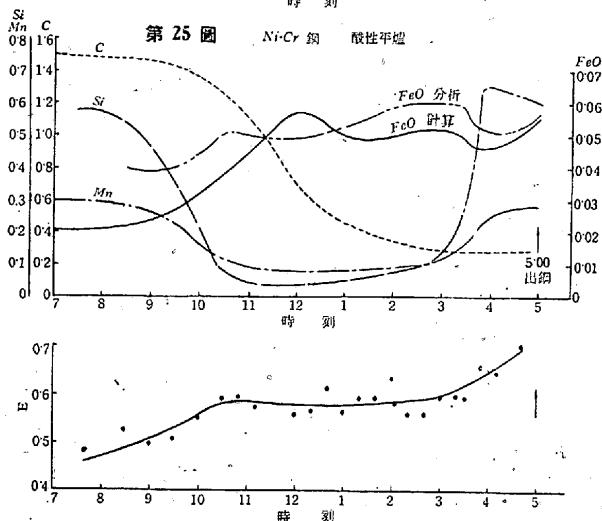
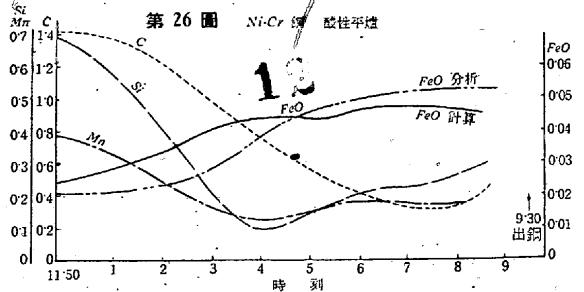
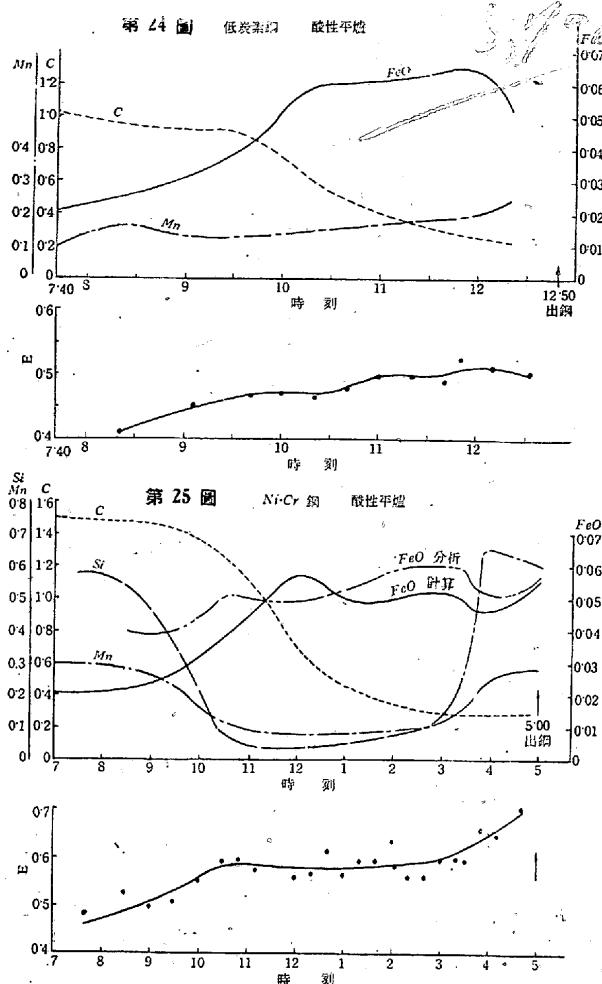


<sup>19)</sup> Schenck, H., W. Riess u. E. Q. Brüggemann: Zeits. f. Elektrochemie u. Ang. Chem. 38 (1932), S. 562.

左端が熔落の時刻、右端が出銅の時刻になって居る。從て熔落から出銅迄の全精錬時間に關する成分の變化が圖示してある譯である。輻射率の測定は爐の都合で熔落直後から行へなかつたが、此の曲線から見て大體の傾向は判定出来る。輻射率測定法に就ては、既述の如く柄杓で試料を鋼滓ごと汲出して、表面を蔽て居る鋼滓を撥除けるや否や直に較正済の光高溫計（赤硝子フキルター附）で表面の溫度を讀む。同時に Fe-W 热電對を柄杓中に浸漬して其の眞溫度を測定し、光高溫計に依る輝度溫度と比較して計算に依り輻射率を求めるのである。一般に柄杓内熔銅の輻射率は出銅時や鑄込時の夫れと異り幾分高く出る様である。之は恐らく、出銅時や鑄込時には煙其の他の影響で光高溫計の讀みが可成低く出るので、輻射率も自然小さい値を取る様になるのに反して、柄杓内では煙等の障害物が比較的少く、且つ熔銅表面の酸化がどうしても鑄込時、出銅時に比して幾分か多くなるので、輻射率値も前者より少し高くなるのではないかと思はれる。

次第 22 圖を見るに、C は熔落約 1.2% であったのが出銅前には 0.4% 以下となつて居り、Mn は 1.0~0.8% 位の間を變化してゐる。脱炭曲線から求めた  $FeO$  は最初可成急激に增加して、全精錬時間の約 3/4 位経過した所で極大に達し、出銅前には再び急に減少してゐる。一方輻射率の方は、熔落後 1 時間目に 0.55 位であったのが時間と共に非常に急激に値が増加し、出銅の 30 分位前に約 0.75 に達して極大となり、再び幾らか減少して出銅直前には 0.7 になつてゐる。今成分の曲線と輻射率 ( $\epsilon$ ) の曲線とを比較して見るに、C 含有量の變化と  $\epsilon$  の變化とは其傾向が寧ろ相反して居て相關程度は夫れ程顯著で無い。Mn 含有量に至つては此處に現れた程度の變化では殆ど  $\epsilon$  曲線の上に影響を及ぼさない様である。然るに  $FeO$  の曲線と  $\epsilon$  の曲線とを比べて見ると兩者の傾向が非常に相似してゐるのが判る。即ち  $FeO$  も  $\epsilon$  も共に熔解後増加して、大體同じ時刻に極大に達して再び出銅前に減少する、勿論熔解精錬中の銅は、同時に色々な成分が色々の方向に變化して行くので、熔銅表面の光學的性質も、或特定な成分との間に如何なる關聯があるかと云ふ様な事を輕々に豫斷する事は許されないが、少くとも此圖に表れた所では輻射率と  $FeO$  との間に何か密接な關係が有りさうに見える。

次に第 23 圖に就て述べる。之は酸性平爐で熔解した高炭素銅の例である。圖に於て縦軸、横軸の取り方、成分の分量を示す単位等は凡て第 22 圖と同様である。此場合も



第22図の時と同様に輻射率の測定は溶落後暫く経てから始められてゐるが、全體の傾向を見る爲には之丈けの測定値でも充分足りる。初めに成分の変化を見るに、Cは溶落後時間と共に $1.1\sim0.6\%$ 位に下つて居り、Mnは大體 $0.1\sim0.2\%$ の間を変化してゐる。Mnの含有量は第22図の場合に比してずっと少い。FeOの曲線は前のものと同様に計算で求めたのであるが、溶落直後 $0.02\%$ 位から出發して2時間後に約 $0.05\%$ 餘りとなって最高値に達し、其後再び漸減の傾向を辿り出鋼直前には $0.03\%$ となってゐる。一方輻射率の方は、溶解初期に $0.4$ であったのが時間と共に増して行つて溶落後2時間目位に最高値 $0.56$ 許りとなり、次に再び減て行つて出鋼直前には約 $0.5$ となって居る。此の輻射率曲線の傾向は成分の方に於けるFeO曲線と全く相似であつて、最高値に達する時間は共に溶落後約2時間目である。唯第22図に比して輻射率の値が全體として可成小さい。然しFeO曲線と輻射率曲線の傾向が一致してゐる點では第22図と全然同一である。

第24図は酸性平爐で溶解した低炭素鋼の場合を示す。之は前の者に比して其の精錬時間がずっと長い。Cの變化

もMnの変化も大體第23図と同様である。計算で求めたFeO曲線は矢張り熔解時間と共に漸増して行つて最高値に達し、出鋼前に少し下つてゐる。輻射率は最初 $0.4$ 位で、其後FeOと略平行して徐々に増して行き、約 $0.5$ 餘りで最高値となつて後幾らか減少してゐる。圖に於て最高値の起る時刻はFeO曲線、輻射率曲線共に等しい。但し輻射率の値は第22図に比べて遙かに小さく、同じ酸性平爐熔解の第23図と對照して見ても幾らか小さくなつてゐる。之は第22図の場合に限り（此場合は鹽基性爐で他のものと同列に置いて比較するのは不適當であるかもしだら）全體としてMnの量が特に多い爲、其の影響で輻射率値を高めてゐるのである。第23図、第24図ではMnの量が第22図の場合よりずっと少ないので從て輻射率も全般的に小さくなつてゐるのでは無いかと考へられる。又第23図と第24図とを比べて見ると前者は後者より輻射率値が幾分高く出てゐるが、之は第23図の場合は高炭素鋼であるのに對して第24図の場合は低炭素鋼であり、何か仕上りの炭素含有量の影響とも想像されやう。尤もεの曲線とCの曲線とは其傾向が逆で、精錬中のCの増減が直接輻射率

値を左右するとは思へないが、精錬の末期頃（熔銅が可成鎮靜してから）に於ける炭素含有量の多寡が同時に於ける各種の鋼の輻射率に影響を及ぼす事は有り得る事である。

今迄のは炭素鋼であったが第 25 圖、第 26 圖、第 27 圖は何れも特殊鋼を酸性平爐で熔解した場合である。第 25 圖及第 26 圖は共に Ni~Cr 鋼の熔解例であるが、輻射率曲線の形が互に少し違つてゐるので比較の爲掲げた。兩圖共に C, Mn の外に Si 成分の變化が示してあり、又分析に依る FeO 曲線をも同時に圖示してある。第 25 圖でも第 26 圖でも FeO 曲線の傾向及値が、計算、分析の兩方法に依たものを比べて見て何れも大體一致してゐるのが見られる。但し第 25 圖に於ける FeO 曲線は、精錬初期では計算に依たものと分析した結果とで一寸相違してゐる様であるが、之は計算に使用したデータ數の不足から生じた誤差と考へられる。第 25 圖、第 26 圖を通じて FeO 曲線が兩方法によく一致した傾向を得てゐると言て差支へない。ε の曲線は兩圖とも前のものと大體似た様な傾向を示してゐる。唯第 25 圖の方は、第 26 圖及今迄の他の鋼の場合に比して ε の値が出銅少し前に可成り急激に増してゐるが、之は成分の方で見ると第 25 圖の場合に限り Mn 含有量が出銅の約 2 時間位前から急激に増加してゐるので、多分其の影響であらうと思ふ。Mn 曲線の上昇し始めてゐる時刻と、ε 曲線の上昇し始めの時刻とが合致してゐる點から云ても、上述の様に考へるのが適當であらう。精錬中に於ける Si 含有量の變化が輻射率に及ぼす影響に就ては、生憎データ數が少い爲未だ結論が得られないものであるが、此處に掲げた曲線だけからでは豫想した所と異て、直接的な影響があると言ふ結果にはなりそうもない。然し色々な點から見て、Si 含有量と熔銅の輻射率とが全然無関係であるとは考へられないから、更に多數のデータを集めることにより何かの關聯が求められるかもしれないと思つてゐる。FeO と ε との関係は普通鋼の時と同様に此の場合も兩曲線の傾向が全く平行してゐる結果となってゐる。特に第 25 圖、第 26 圖何れの場合に於ても ε 曲線の FeO 曲線に對する相關度が計算曲線よりは寧ろ分析曲線の方に良好なのは注目すべき現象であらう。例へば第 25 圖で FeO 曲線の第一の極大（熔落から數へて）と ε 曲線の第一の極大とは、計算曲線の方では其時刻が大分食違つてゐるが、分析曲線の方では兩者が極めてよく一致してゐる。又第 26 圖の方でも ε 曲線の傾き、灣曲點等が計算曲線よりは分析曲線の方に遙かに相似してゐる。若し熔銅中に存

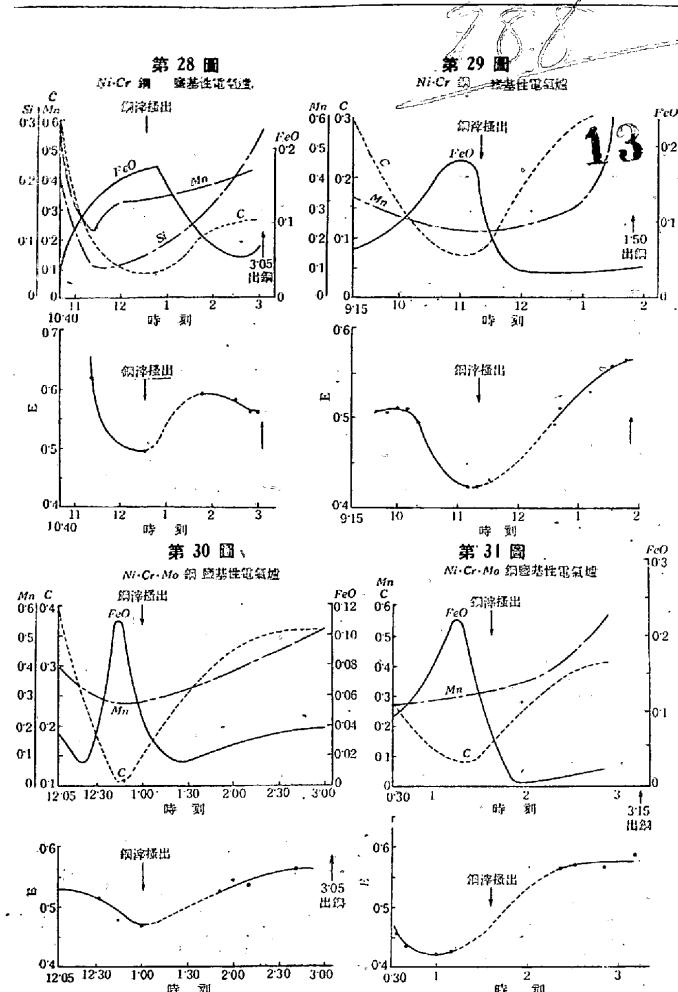
在する FeO の眞の分量が計算値に比して分析値の方により近いと假定して差支へ無いならば、FeO によって ε の値が左右されると云ふ考へは之等の結果から見て一層確固たるものとなるであらう。輻射率曲線の傾向と言ふ點では第 25 圖、第 26 圖共に前に述べて來たものと同一であるが、唯之等は前のものと違て何れも Ni, Cr を含有してゐる特殊鋼なので、得られた輻射率の値は必ずしも炭素鋼の場合と同一では無い。即ち其値が概して高く、精錬の後半期で熔銅の鎮靜して來た頃の平均値は約 0.6 前後となつてゐる。（但し第 25 圖では前述の如く Mn の影響で出銅前に少し ε の値が増してゐる）。之は第 III 節、第 IV 節に於ける理論或ひは實驗結果から見ても當然であらう。

第 27 圖は特殊 Ni·Cr 鋼を酸性平爐で熔解した場合の一例を示してゐる。特殊 Ni·Cr 鋼と言ふのは、Ni, Cr の外に尚二、三の合金元素を含有してゐる一種の Ni·Cr 鋼であるが、此場合も又 Ni·Cr 鋼の時と殆ど同じ様な結果になつてゐる。即ち第 27 圖に於て輻射率の値が熔解後半期に可成高く 0.6 餘りとなつてゐるのは、酸性平爐では第 25 圖、第 26 圖、第 27 圖等の特殊鋼の場合にのみ見られる現象で、此點では特殊 Ni·Cr も Ni·Cr 鋼も別に違ひが無いと言ふ事になる。又 ε 曲線と FeO 曲線との關係は、此の時も今迄の凡ての場合と全く同様に其の傾向が平行になつてゐる。Si 曲線と ε 曲線との間には此圖でも別に關係は無さそうである。

以上の結果を綜合して考へるに、平爐に於て精錬中の熔銅の輻射率に關しては大體次の様な事が成立つ。

- 1) 輻射率の變化は熔銅中の FeO の變化に平行してゐる。
- 2) 熔銅中の Mn 含有量が多いと輻射率値も高くなる。
- 3) 特殊鋼は一般に普通炭素鋼よりも輻射率値が高い。
- 4) 鹽基性平爐鋼は酸性平爐鋼よりも輻射率値が高い。
- 5) 輻射率と熔銅中の Si 含有量との關係は目下の所では不明である。

**B)** 電氣爐 上に述べた様に、平爐の場合には精錬中の熔銅の輻射率と FeO との間に密接な關係が存在するが、電氣爐では全然違た様子を示す。尤も FeO の求め方は電氣爐に關しても Schenck 等の計算法に依た爲、色々不合理な點があるのであって、譬へば Schenck 等の原論文に掲げてある各常數値は凡て平爐から求めたもので電氣爐にも同様な數値を使用してよいかどうか疑問があり、又電氣爐では酸化精錬期、還元精錬期の兩方を通じて反應速度



が可成速く、質量作用の法則が成立すると假定する事が妥當であるか否かも明瞭でないものであるが、 $FeO$  を実験分析したデータが少く他に  $FeO$  を求める適当な方法も無いので、平爐の場合と同様な計算法を採用する事にしたのである。然して計算で  $FeO$  を求めるると當然色々な常数値が必要になって来るが、之も電氣爐に關しては筆者の知る範圍では現在迄何等のデータが發表されてゐないので、已むを得ず Schenck 等により發表されてゐる平爐に關するデータを其儘用ひる事にした、從て以下に述べる熔鋼中の  $FeO$  含有量は餘り信用の置けるものでは無く、電氣爐の場合に關する  $FeO$  と輻射率との關係も結局未確定の状態に有ると言ふ事になる。電氣爐に於ける測定は特殊鋼のみに就て今迄約 30 個行たが、殆ど皆同じ様な傾向を示した。此處では其内から代表的なもの 5 個を選んで説明する事にする。輻射率の測定法、圖の縦軸、横軸の取り方等は一切平爐の項で述べたものと同一である。唯何れの圖でも輻射率曲線中點線で書かれてゐる部分があるが、之は其時期約 20 分間は全然試料を取らないので測定が出来ず、其結果已むを得ず前後の測定値の間を想像して結んだ事を意味してゐるのである。

次に各圖別に説明する。第 28 圖は  $Ni\cdot Cr$  鋼の熔解を示す。上圖の成分變化曲線には熔鋼内に含有される  $C$ ,  $Mn$ ,  $Si$ ,  $FeO$  等が精錬中に如何なる傾向を以て變化するかを示してあり、下圖には夫れに對應する熔鋼輻射率の變化が掲げてある。 $FeO$  曲線としては分析曲線及計算曲線の双方が並べて書かれてゐるが、此二つを較べて見ると兩者間に可成相違のある事が判る。特に兩曲線で極大の起る時刻が 1 時間 20 分も食ひ違てゐるのは、熔解時間の短い電氣爐精錬としては假令その何れが眞の値を示してゐるにもせよ、看過し得ない程大きな誤差と言はざるを得ない。扱上圖の成分曲線と下圖の輻射率曲線とを比較すると、平爐の時と異り計算曲線、分析曲線の何れかを問はず  $FeO$  と  $\epsilon$  の間には決して平行關係の存在してゐない事が判る。否寧ろ酸化精錬期に於ては逆相關的關係が存在してゐるのではないかと考へられる位である。但し除滓後暫く経てからの精錬末期のみに就て兩者を比較して見るならば、二つの間に何か平行關係に似たものがあるのではないかと考へて考へられぬ事も無い。然るに一方  $C$  曲線と  $\epsilon$  曲線とを比較して見ると、奇妙にも可成の程度に曲線が平行になつてゐるのが見られる。之は平爐の場合には全然起らなかつた所の事實である。 $Si$ ,  $Mn$  の變化が  $\epsilon$  の變化の上に如何なる影響を及ぼしてゐるかに就ては、此圖丈けからは不明である。尙輻射率値は除滓直前に最低値を示してゐる。

第 26 圖は第 28 圖と同じく  $Ni\cdot Cr$  鋼の熔解を示す。此の場合にも  $FeO$  曲線と  $\epsilon$  曲線とは寧ろ互に相反する様な傾向を示して居る。然し一方  $C$  曲線と  $\epsilon$  曲線とが殆ど平行になつてゐる事は、前の場合と同様である。 $Mn$  の變化が  $\epsilon$  曲線に及ぼす影響に就ては、現在の場合にも明確な事は判らない。 $\epsilon$  曲線の極少は矢張り除滓直前に起つてゐる。

第 30 圖は  $Ni\cdot Cr\cdot Mo$  鋼の場合である。使用した電氣爐は前のものと同一である。 $FeO$  曲線と  $\epsilon$  曲線とは熔解の前半期、即ち酸化精錬の時代には其間に何等の關係も有りそうに無いが、還元精錬期に入て暫く経てからの兩曲線を比べて見ると、何か平行關係に似たものがあると考へて考へられない事は無い。 $C$  曲線と  $\epsilon$  曲線とでは其極小の起る時刻は多少食違つてゐるが全體の傾向は依然として非常に相似してゐる。輻射率の値も還元精錬期に就ては  $Ni\cdot Cr$  鋼の場合と略等しく、全體として  $Ni\cdot Cr$  鋼の熔解と  $Ni\cdot Cr\cdot Mo$  鋼の熔解との間に劃然たる差異は認められない。尙  $\epsilon$  曲線の極少が除滓直前に存在してゐる點は、前の場合と同様である。

第 31 圖も第 30 圖と同じく Ni・Cr・Mo 鋼の熔解例である。Fe 曲線と  $\epsilon$  曲線とは熔解の末期では大體似た様な傾向を示してゐるが、全體として見ると寧ろ相關關係が存在してゐないと云ふ方が適當な様に思へる。然し C 曲線と  $\epsilon$  曲線とは、今迄の凡ての場合がそうであった様に、此處でも全精錬時間を通じて殆ど平行になってゐる。輻射率の値も精錬の末期には略第 30 圖の Ni・Cr・Mo 鋼と等しい値を示してゐて、凡ゆる點で第 30 圖、第 31 圖は等しい相貌を呈してゐると言て差支へない。即ち銅種が等しく熔解法が等しい時は、輻射率曲線と成分曲線との關係も大體似た様なものになると云ふ事が第 30～31 圖から想像される。

最後に今一つの特殊銅熔解の例として Cr・Mo 鋼の場合を第 32 圖に示す。第 32 圖に於ても FeO 曲線と  $\epsilon$  曲線とは熔解の後期を除いては寧相反する様な傾向にあり、C 曲線と  $\epsilon$  曲線とは總體的に相似した傾向を示してゐる。又  $\epsilon$  曲線の極小が除滓直前に起り精錬の末期に於ける  $\epsilon$  の値が略 0.6 前後になると云ふ事等、凡て今迄の場合と同一である。Mn 含有量の多少が輻射率に影響を與へるかどうかに就ては此圖丈けからでは何も斷定出來ない。

以上の結果から電氣爐に於ける各種低合金銅熔解に關して、精錬中の熔銅の輻射率と精錬狀態との關係を總括的に判断すると、大體次の様な事が言へると思ふ。

- 1) 還元精錬末期に於ては輻射率の變化と熔銅中の FeO の變化とは大體平行するが、全體としては寧ろ互に相反する様な傾向を示す。
- 2) 輻射率變化曲線と熔銅中の炭素量變化曲線とは相似である。
- 3) 輻射率と熔銅中の Mn 含有量との相關關係は認められない。

但し電氣爐では既述の如く FeO の求め方に疑問が有り、且取扱てゐるのが凡て特殊銅ばかりであつて精錬經過も極めて複雑なので、更により多くの測定を重ねなければ結論は得られないと思ふ。尤も此處に述べた様な少少なデータからでは決定的な結論の得られないと云ふ點は平爐の場合も同様であるが、電氣爐では特に斯く感する次第である。唯電氣爐でも平爐の時の様に還元精錬の末期には FeO と  $\epsilon$  の値との間に何か有機的關係が有る様に見えるのは興味深い現象である。

尙平爐、電氣爐を通じて各個々の熔解に於ける輻射率と他の成分との關係は以上の様な傾向になる事を知たが之は飽く迄も一つの傾向であつて、輻射率の値其のものが必ずしも他の成分との關聯に於て意味を持つるもので無いと云ふ事に注意する必要がある。既に幾回も繰返して述べて來た様に、精錬時に於ける各成分相互間の化學反應は甚だ複雑で、從て其時の輻射率値と精錬狀態との關係も夫れ程簡單なものでは無いと考へられるから、輻射率の値から

直に各熔解法、各銅種に關する其の時の精錬狀態を判定する云ふ様な事は、更に多數の測定を統計學的に整理し、且つ現在よりも一層進んだ輻射率値の解析法が完成して初めて可能となるであらう。

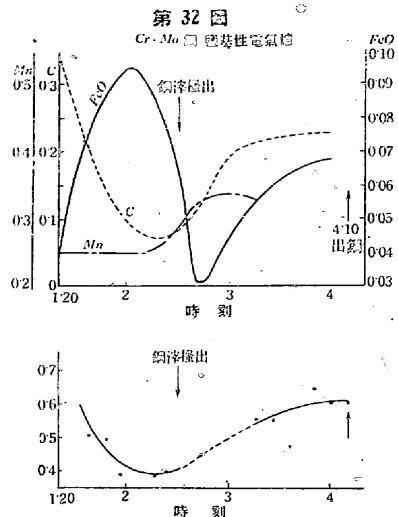
又上述の平爐、電氣爐に於ける精錬中の輻射率の變化が成分の變化に基くものでは無くて、寧ろ其の時の熔銅の溫度に關係があるのでは無いかと言ふ事が一應考へられるが、此の事に就ては既に報告<sup>20)</sup>した様に熔銅の輻射率は溫度が高くなると共に減少する傾向を示すので、若し精錬中の輻射率の變化を左右する第一の要素が熔銅の溫度であるならば、精錬過程の進行と共に熔銅の溫度は一般に上昇して行く事からして、精錬中の輻射率の變化は減少の傾向を辿る可きであり、此の點例へば平爐の熔解に見る如く輻射率の傾向は時間と共に漸増してゐるので、精錬中の輻射率の變化を決定する第一の因子は決して熔銅の溫度で無いと云ふ事が斷言出来ると思ふ。

**C) 輻射率と品質との關係** 熔銅の輻射率値と製品の良、不良率との間に何か相關關係があるのか、若しあるとしたならば一體如何なる關係があるかと云ふ事は實用的見地から見て最も重大な問題であるが、之は更に將來に残された研究問題であつて、我々の所でも未だ實驗データの數が少い爲現在迄には結論を得るに至てゐない。但し既に 1937 年 K. Guthmann<sup>21)</sup> は Bioptix を用ひて同じ銑鐵に就き高爐からの出銑時、混銑爐内、鑄込時に就き順次輻射率を測定し其の値を比較して見た所、後になる程輻射率が小さくなつてゐる事實を發見し、其理由として熔銑鐵が高爐から混銑爐を経て鑄造場へ送られて行く間に何か銑鐵中に「冶金學的變化」を生じた爲であらうと想像してゐる。又 C. Kreutzer<sup>22)</sup> は平爐鋼の鑄込溫度を Bioptix で多數測定して鑄込溫度（眞溫度）及び眞溫度—輝度溫度間の相差と製品の品質との關係を統計的に調べた結果を報告してゐる。今便宜上眞溫度—輝度間の差を輻射率に換算して書き直すと C. Kreutzer の得た結果は第 33 圖の様になる。圖で横軸は鑄込時の眞溫度を示し縦軸は輻射率を示す。圖中 I, II, III, IV の區域に分けてあるが、I は品質最良の部で II, III が之に次ぎ、IV は品質の不良をものを示してゐる。即ち鑄込溫度が適當で（高過ぎも低過ぎもせぬ様な）鑄込時の輻射率値の小さい様な銑（II）とか、鑄込溫度は適當であったが輻射率の高かつた銑（III）とかは、非金屬介在物、偏析、幽痕等が所々に存在して其儘では完全な製品になり得ないが、後に適當な處理を施す事により廢品にしないで済む程度のものとなる。然して輻射率値が高く鑄込溫度も不適當である様な銑（IV）は全然不良品であつて

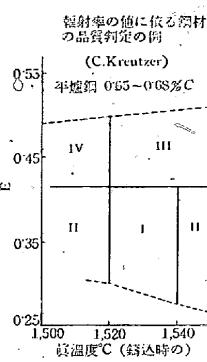
<sup>20)</sup> 菅野：住友全島工業研究報告 3 (1933), P. 804.

<sup>21)</sup> Guthmann, K.: Stahl u. Eisen 57 (1937), S. 1,245.

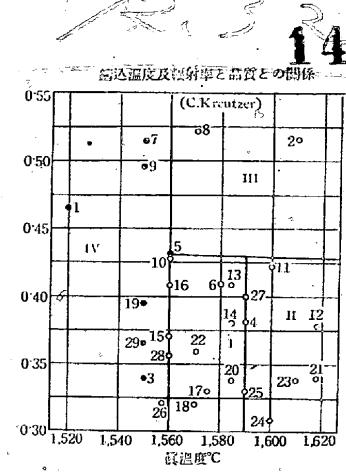
<sup>22)</sup> 前出。

第32図  
Cr-Mo鋼 基本性電気炉

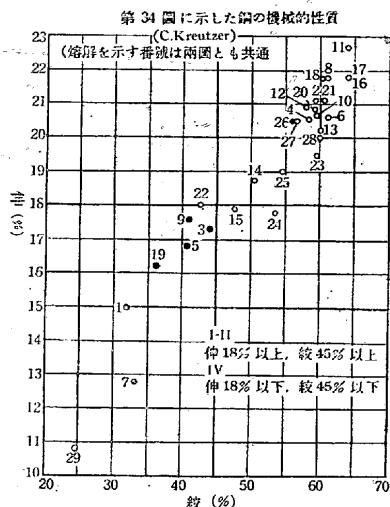
第33図

第33図  
射率の値による鋼材  
の品質判定の例  
(C.Kreutzer)  
平爐鋼 0.65-0.68% C

第34図

第34図  
鋳込温度及射率等と品質との関係

第35図

第34図に示した鋼の機械的性質  
(C.Kreutzer)

(錠形を示す番號は兩固とも共通)

16 18 17  
12 20 19 16  
4 5 6 6  
26 27 28 29  
27 28 31 32  
14 15 23 24  
22 23 24 25  
9 10 15 21  
19 20 21 22  
5 6 7 8  
15 16 17 18  
14 15 16 17  
伸 18% 以上、絞 45% 以上  
伸 18% 以下、絞 45% 以下

如何にしても匡救の方法が無いと言ふ結果になってゐる。此の輻射率の高いものが低いものに比して非金属介在物、砂噛み等を餘計含有してゐると云ふ事實は、前に得た  $FeO$  の含有量の多いものが少いものに比して輻射率値が高いと云ふ事實と一致してゐる様に考へられる。

更に Kreutzer<sup>29)</sup> は 1939 年上記の事を一層具體的に精しく發表してゐるが之を第 34~35 圖に示す。第 34 圖は横軸に鋳込時の真温度、縦軸に鋳込時の輻射率が取てあり（原著では輻射率の代りに真温度—輝度温度間の差が取てあつたが輻射率の方が合理的であるから此の様に書き直した）。且つ第 33 圖と同様に圖の區域を四つに分けて品質の優良なものから順に I, II, III, IV と附號が附けてある。圖中 1, 2, 3 等の數字で示してある點は夫々測定値であつて數字の番號は熔解番號を意味し第 34~35 圖に共通である。第 35 圖は第 34 圖に示した各熔解に相應する試験片の機械的性質を表してゐて、横軸は絞、縦軸は伸である。試験片は凡て 150kg の鋼塊に鋳込んであり、熱處理も全部同一にしてある。此の鋼の抗張力はどの熔解に就ても大體  $70 kg/mm^2$  である。此二つの圖から判る様に鋳込温度が適當で輻射率の小さい鋼は其の機械的性質も良好である。即ち第 35 圖で伸 18% 以上絞 45% 以上の成績を示してゐる鋼は第 34 圖では I, II の區域に屬するものであり、伸 18% 以下、絞 45% 以下の劣悪な成績のものは第 34 圖の IV 區域のものに相應してゐる。

以上はほんの一例に過ぎないが、熔鋼の輻射率は品質判定に利用しても充分役立つものである事が判るであらう。我々も今後更に引續き此の方面的研究を續行する積りである。

## VII. 総 括

精錬中の熔鋼の性質、状態を簡単に判定する一つの方法として熔鋼の輻射率を利用する事を考へ、先づ手始めに基

<sup>29)</sup> Kreutzer, C: Stahl u. Eisen 59 (1939), S 1017.

礎的研究を行た。即ち色々な合金成分が熔鋼の輻射率に如何なる影響を及ぼすかに就て理論的に考察した結果、一般に酸化の影響を考慮に入れない時は添加した成分の量が増すに従て輻射率も増大すると云ふ結論を得た。次に輻射率測定の爲に特に考案した直接浸漬型  $Fe \cdot W$  热電對及通常の纖條消失型光高温計を同時に使用して熔鋼の温度輻射の内  $0.65\mu$  の波長に關する輻射率を實測し、合金元素添加による影響を調べた所略其の傾向が理論から得たものと一致する事を知た。之等の結果を實際に用ひ、熔鋼に差物した時の輻射率の變化を測定する事により、熔鋼内に含有される成分の變化を求める實驗を行て其の可能なる事を確めた。又平爐及電氣爐にて熔解精錬中の多數の鋼に就き精錬時の輻射率の變化を測定して之と精錬状態との關聯を現象論的に求めた所、特に平爐の場合に於ては熔鋼の輻射率の變化と  $FeO$  の變化との間に密接な相關關係が存在する事が判明した。電氣爐でも還元精錬の末期には大體同様な結果になる様に思へるが、此の方に就ては未だ實驗結果の數が少い爲に確實で無い。最後に C. Kreutzer が Bioptix で行た實驗を引用して鋳込時の輻射率による鋼の品質判定の例を述べた。

以上の如く熔鋼の輻射線の性質を定量的に解析して研究する時は、從來知られて居なかつた種々の新しい事實が闡明せられ、製鋼技術の改良の上に大に役立たせる事が出来る。現在迄に我々の行た實驗は未だ僅に豫備實驗の範圍を出でず何等結論の導き出せるが如き種類のもので無いが、今後引續き多數の實驗を行て之を統計的に整理し、より定量的な實地に即した成果を擧げる可く折角研究中である。

最後に此の研究の發表に關して指示を與へられた住友金屬工業株式會社製鋼所の幹部の方に感謝の意を表します。

又絶えず御指導御鞭撻を賜た當社取締役顧問荒木宏氏並に當所研究部室井嘉治馬氏に對し厚く御禮申し上げます。

尙研究を行ふに當ては當所電氣爐工場、平爐工場、研究部の職員各位の御厚意に俟つ所多かつた事を記して御禮の代りと致します。