

## 製鋼過程に於ける鋼中の水素及窒素に関する研究

## 附 鐵 鋼 中 の 水 素 分 析 法

(日本鐵鋼協會第 17 回講演大會講演 昭和 12 年 4 月)

小林 佐三郎\*

A STUDY ON HYDROGEN AND NITROGEN IN STEEL IN THE  
COURSE OF STEEL-MANUFACTURING.*Sasaburo Kobayashi.*

**SYNOPSIS:**— The author studied the vacuum extraction process for the analysis of hydrogen only, and succeeded in finding a process, using a simple and compact furnace and large specimens. He also found that the selection of specimens is important. The analysis of hydrogen was made by this process, whilst the analysis proposed by the 19th Divisional Committee of the Institute for the Promotion of Science and Technology ("Gakujitsu Shinko-Kai") was applied to nitrogen. Thus, the variation of the contents of hydrogen and nitrogen in the course of steel-manufacturing was investigated, and the measures for reducing such elements were considered.

The results of the experiments are outlined below:-

(1) In the acid open hearth refining, more hydrogen exists in the melting-down period and it is reduced at the oxidizing stage, whilst at the latter half period there is again a tendency towards its increase and the quantity rapidly increases at the killing period and after discharge. Nitrogen reduces while the steel is boiling.

(2) In the basic open hearth furnace, the quantity of hydrogen increases even in the oxidizing and boiling periods, whilst that of nitrogen is considerably reduced by the boiling action.

(3) In the electric arc furnace, the variation of hydrogen is not distinct, but it increases in the reducing period and after being discharged.

(4) In each melting process, the quantity of hydrogen before casting is generally 4.5-7.5cc/100g (0.0004-0.0007%).

(5) The main cause of mixing hydrogen is due to gas, water, etc, which are contained in steel-making materials, slag-making agents, combustion gas, air, ladle and moulds. The boiling action is very effective for the extermination of nitrogen, but is not remarkable for that of hydrogen.

(6) In ingots, more hydrogen and nitrogen exist at the top and bottom, but less at the middle. The difference is more remarkable in nitrogen.

(7) The hydrogen in steel diffuses even at a normal temperature. In the range below 1,000°C, it is quickest at a temperature immediately below the transformation point.

## I. 緒 言

鐵鋼を酸洗ひするときに發生機の水素が鐵鋼中に浸透して所謂水素病と稱する脆性現象を示す事は能く知られた事であるが製鋼過程に於て含有された鋼中の水素の影響に就ても最近次第に明かにされて來た

即 E. Houdremont<sup>1)</sup> H. Esser<sup>2)</sup> H. Bennek<sup>3)</sup> I. Musatti<sup>4)</sup> 及其の共同研究者は特殊鋼に出現し易い白點

の主要原因は鋼中に含まれてゐる水素が析出する爲であると發表して一般の注目を引いたが本邦に於てもこれを認容する人が相當多い<sup>5)</sup> 又 C. Drescher 及 R. Schäfer<sup>6)</sup> は鍛鍊直後の鋼材より採取した試片は即日試験すれば數日間放置後のものに比して伸と絞が著しく劣等なる事を見出しその原因は鋼中に残留する水素であると述べてゐる太田氏<sup>7)</sup> も同様の事を肉厚の特殊鋼材に於て經驗し加熱時間を充分にして水素の放出を完全に行はせればその虞は無いと發表してゐる

以上の如く鋼中に包含されてゐる水素は鋼の材質に重

\* 日本製鋼所室蘭製作所

1) E. Houdremont and H. Korschan: St. u. E., 55, 1935, 297.

2) H. Esser, W. Eilender and A. Bungeoth: Archiv Eisenhüttenw., 1934/35, 419.

3) H. Bennek, H. Schenck and H. Müller: St. u. E., 55, 1935, 321.

4) I. Musatti and A. Reggiori: Revue de Métallurgie, 32, 1935, 531.

5) 日本學術振興會第 19 小委員會報告

6) C. Drescher and R. Schäfer: Archiv Eisenhüttenw., 9, 1936, 327.

7) 太田: 鐵と鋼 23 年(昭 12) 4 號 354 頁

大なる影響を與へることが唱えられゐるにも拘らず製鋼過程に於ける水素の定量的變化に就て研究されたものは尠く本邦に於ては矢島氏<sup>8)</sup>が最近電氣爐鋼に就て水素の分析を試みたのが初めてである。その他には P. Baudenhauer,<sup>9)</sup> C.H. Herty<sup>10)</sup> 又西津氏<sup>11)</sup>等が水素を減ずる方法として装入原料 燃燒用空氣中の水分及沸騰精鍊等に關して注意を喚氣し 又 L. Baraduc-Muller<sup>12)</sup> P. Klinger<sup>13)</sup> E. Améen 及 H. Willners<sup>14)</sup> が熔鋼の凝固する際の發生瓦斯を抽出して測定した報告などが能く知られてゐるものである。斯の如く水素に關する文獻の尠いのは分析方法と試料の採取法が困難で定量的の測定が出来なかつた爲であると思はれる。著者はこの2點に就て略満足される方法が得られたのでそれを利用して製鋼過程に於ける水素の増減傾向を實測して水素研究の第一段階とした次第である。

次に窒素に就てはその分析法が比較的容易であつた爲各種製鋼法に於ける變化も大體知られてゐるが水素と關聯して一貫した觀念を作て置く必要を感じたので併行して實驗を行つた。

これを要するに製鋼過程に於ける水素及窒素の變化を研究する事は鋼質の改善上重要な問題であつて今迄酸素に比較してこの方面の調査が遅れてゐただけに一層その感を深くするものである。

## II. 試験方法

1. 水素分析法 眞空抽出法の一つと見做される方法であつて詳細は別に記載するがその要旨は試料を高度の眞空(0.0001 mm 以下)になしたる透明石英管内で700~850°C に熱し發生する瓦斯を擴散ポンプ水銀滴下ポンプで捕集して水素を分析するものである。

本法に於ては空試験値が極めて僅少であつて分析値の誤差は單に捕集瓦斯の分析法に左右される程度である。又試料採取量が多い爲に抽出瓦斯も多量となり且發生瓦斯

の大部分は水素であるから瓦斯分析の際に於ける誤差も僅少である。

2. 窒素分析法 分析装置並に分析法は日本學術振興會第19小委員會で研究されたもの<sup>15)</sup>を採用した。本法は化學的分析法であつて従來の眞空熔融法よりも良値を與へ<sup>16)</sup>過鹽素酸の利用に依りて特殊鋼にも應用し得るものである。

3. 試料採取法 鋼中の水素は後述する如く常溫に於ても擴散逸出する傾向があり少しく溫度を上昇させれば一層甚しいから水素分析値の確否の大半は試料採取法に在りと稱しても過言でない。著者の行つた方法は次の通りでこれに依り試料採取法に基く誤差を僅少に止めることが出来た。

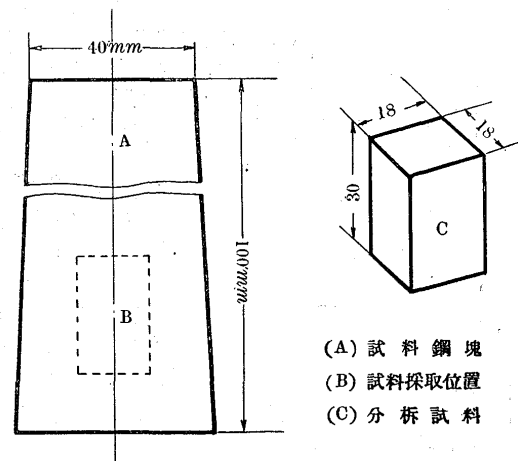
(イ) 試片の切削には常に石鹼水又は水を注いで切削の爲に試片が加熱されて水素の逸出するのを防止した。

(ロ) 試片は供試體の表面より少くも10mm 以上の内部より採取した。

(ハ) 試片は原則として18×18×30mmの角塊を用いた。

(ニ) 試片製作後はアルコール、ベンゼン及エーテルにて洗滌し約2min 60~90°Cの空氣浴槽内で乾燥し1h 以内に分析を施行した。

第1圖 試料採取



(A) 試料鋼塊  
(B) 試料採取位置  
(C) 分析試料

次に熔鋼試料は凝固の際にCO 瓦斯を發生してその際水素及窒素を逸出するから常に次の方法を用ひて瓦斯の逃れるのを輕微にし且一定となるやうにした。

(イ) 試料採取前は爐内の鋼浴を良く攪拌し

(ロ) 約1kg を汲み得る鐵製匙を豫め乾燥して鋼浴試料をその深部より汲み出し

(ハ) 鋼滓を除いて直にAl 棒を突込んで熔鋼中に約

<sup>8)</sup> 矢島：鐵と鋼 23年(昭12)1號 40頁

<sup>9)</sup> P. Baudenhauer：St. u. E., 53, 1933, 488.

<sup>10)</sup> C.H. Herty：Blast Furn. and St. Plant, 17, 1929, 560, 1034.

<sup>11)</sup> 學術振興會第19小委員會第7回會議報告：白點遊離瓦斯説

<sup>12)</sup> L. Baraduc-Muller：I and S. I., Carnegie Sch.

Memo., 6, 1914, 216.

<sup>13)</sup> P. Klinger：Krupp. Mh., 6, 1925, 11.

<sup>14)</sup> E. Améen and H. Willners：Jernkont. ann., 83, 1928, 195 (13, 14はH. SchenckのPhy. Chem. Eisenhüttenprozesse, II, 1934, に在り)

<sup>15)</sup> 俵：鐵と鋼 22年(昭11)11號 837頁

<sup>16)</sup> G. Thanheiser：St. u. E., 56, 1936, 1125.

1% を熔し入れて瓦斯の吹き出しを防止し

(ニ) 鑄型に注入して直径約 40mm 長さ 約100mm の鋼塊を作り

(ホ) なるべく高温の間に水中に入れて急冷した

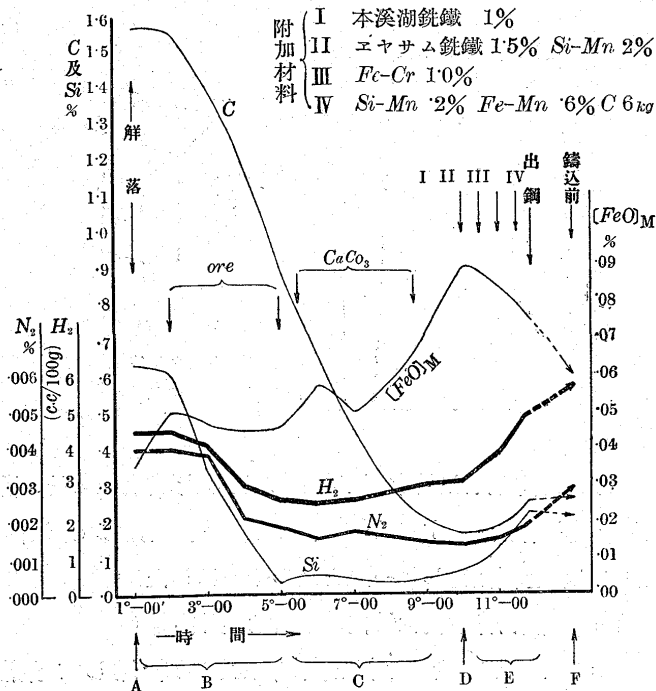
(ヘ) 分析試料はこの鋼塊の低部より 15~50mm の間を中心線に沿ふて採取した

### III. 溶解中の瓦斯とその根源

1. 酸性平爐鋼 25t 以上の酸性平爐溶解に就て 解落より鑄込直前迄の熔鋼中の瓦斯量を測定した結果を例示すれば第2圖の如くで その變化状態は15熔解の測定が全く一様で 唯その絶対量に多少の相違があるのみである 従て困難視されてゐた製鋼過程の水素の問題に就ては前記の測定法を用ひて略満足し得る研究が出來ると思ふ

第2圖によれば水素と窒素は指物前を除く外は略同一の傾向で變化する 即一般に解落時に多く 酸化沸騰期に減じ 出鋼前に再び増加し 鑄込直前に更に増してゐる 酸素 (Herty<sup>17)</sup> の Al 法に依る) は大體逆の變化をしてゐるが Si の減少と水素及窒素の減少が全く一致してゐるのは興味ある問題である

第2圖 酸性平爐に於ける瓦斯の變化



今假に第2圖の如く A~F の6期に別けて その各期の瓦斯を 15 熔解の測定値より示せば第1表の如き範圍であ

る註)

第1表 精練各期の瓦斯量

	水素量 cc/100g	窒素量 %
A(解落)期	3.8~4.7	0.0035~0.0055
B(鑄石投入)終了期	2.1~2.8	0.0020~0.0030
C(石灰投入)期	2.0~3.2	0.0013~0.0026
D(指物前)期	2.3~4.0	0.0010~0.0022
E(出鋼前)期	3.2~5.9	0.0016~0.0022
F(鑄込前)期	3.7~6.5	0.0025~0.0038

次に第2圖及第1表の如く 精練各期に於て瓦斯量が種々に變化する理由に就ての實驗的考察を 主として水素を中心に行つてみた

A 期:一解落の際の水素量は装入材料自身に含有してゐたものと 加熱中に外部から浸入したものとが考へられる 今豫め装入材料に就て水素を分析して置き それを解落直後の水素と比較した一例は第2表の如くである

第2表 装入材料及溶解時の水素量

装入材料	水素量 cc/100g	
本溪湖銑鐵	34%	4.18 水素計算量 3.1
鍛鍊屑	36%	0.70 解落時水素量 4.2
精製鋼	25%	5.75
削屑	5%	0.2 以下

即解落の際の水素量は大部分が装入材料に含まれてゐたもので 一部分が水の分解その他の原因で加熱中に入るものと觀られる

B 期:一解落から鑄石投入終了期迄は瓦斯は減少の一途を辿り Si が最少に減じた時は水素も最も僅少となる 即鋼浴深部より激烈なる沸騰精練を行ふと共に 水素の結合力及溶解度の異なる Si の如き元素を減少させることが瓦斯の軽減に役立つものである 尙投入した鑄石中には水分が約 0.15~0.3% も含まれてゐたが この期には水素の逸出作用の方が浸入作用よりも盛んである

C 期:一石灰石を投入し鋼滓の酸化作用で脱炭反應を推進させて行く時期にも窒素は少しづつ減少の傾向を示すが水素は逆に多少の増加を示してゐる 従て鋼浴上層部のみの沸騰作用のときは水素の逸出に効果少く 却て爐内瓦斯その他から水素を鋼浴に附與する傾向の方が強いと觀られる

D 期:一 故に指物開始直前は窒素が最少となるに反し水素は B 期の終りよりも幾分増加して一般に鑄込前の 1/2 以上に相當する

E 期:一指物開始より出鋼直前迄は水素は稍顯著に増加

註) 本報告に於ては水素量を試料 100g 中に含まれてゐる容積 (cc/100g) で示してゐる 若しこれを重量%に換算すれば 1cc が約 0.00009% に相當する

17) C. H. Herty: Blast Furn. and St. Plant, 1930, 468.

し窒素は僅に増加する 窒素の増加量は平均 0.0015% で 附加材料としてのクロム鐵 ( $N_2$  0.0315%) 及マンガン鐵 ( $N_2$  0.0567%) 等よりの混入が大部分で 爐内瓦斯からの浸入は殆ど無いものと觀られる

水素も附加材料の爲に増加する場合がある 即第3表は 附加材料中の水素分析例であつて 指物前の熔鋼中水素(約 3cc)よりも多量の水素を含むものを使用すれば熔鋼の水素を増大させる原因となる

第3表 附加材料中の水素量

種類	$H_2$ cc/100g	種類	$H_2$ cc/100g
Fe-Si(50%)	10.75	Fe-Mo	3.96
Fe-Mn(high C)	2.33	Fe-W	1.10
" (low C)	12.67	Fe-V	24.81
Fe-Cr(high C)	6.43	本溪湖銑鐵	4.18
" (low C)	14.85	Si-Mn	1.98

從て略同等の材料を附加した2熔解に於て 瓦斯含有量の多い低炭素の Fe-Cr 及 Fe-Mn を使用した場合はこの期に於ける水素増加量が 1.94cc なるに反し 高炭素のものを使用したときは 1.35cc で 前者は約 0.6cc の多量となつた 然し乍ら 1.35cc の増加を示した後者の熔解に於ても 附加材料の水素量から計算した理論的増加量は僅に 0.25cc であつて その差の約 1cc は他の原因で混入したものである

扱て既述の C 期の如く 鋼浴の上部には沸騰作用が行はれてゐる時期にも 爐内の瓦斯から水素が浸入してゐるのであるから 指物開始後鋼浴の鎮靜狀況が良好となり鋼滓の酸化力が弱くなるに従ひ 益々水素の浸入が容易となることは  $FeO + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2O$  の平衡關係からも容易に推測されることである 今附加材料が同等であつた炭素鋼と Ni 鋼の各3熔解に就て平均成績を比較するに 第4表の如く鎮靜程度が優り且その時間の長い Ni 鋼の方が水素の増加量が著しく大であつた

第4表 鎮靜時間と水素量の増加

鋼種	指物開始後出鋼迄の時間(min)	水素増加量 cc/100g
炭素鋼	51	0.35
Ni 鋼	87	0.86

Ni-Cr 鋼の場合には鎮靜時間が一層長くなると共に Fe-Cr を投入する爲水素の増加量は更に多く平均約 1.3cc である

故に E 期に於ける水素の増加は一部分附加材料に因るが 通常の熔解に於ては大部分は鎮靜期に外氣より浸入するものであると言ひ得る

F 期：一出鋼して取鍋に採り更に懸堰を通過して鑄型に注入

する直前 即懸堰ノズル直上の鋼浴中水素並に窒素量は出鋼前に比して何れも稍顯著なる増加を示してゐる 出鋼前の鋼浴は充分に攪拌して試料を採取したものであるし 又出鋼後は別に附加材料を投入しないから この増加は全く外部からの浸入に因るものと觀られる

出鋼後混入する瓦斯の原因に就ては次の3項が考へられる

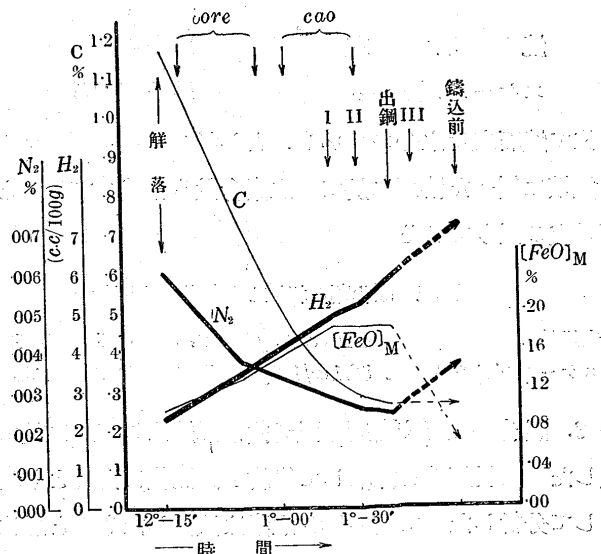
- (1) 取鍋並に懸堰等の乾燥不充分
- (2) 熔鋼が大氣と接觸する際に於ける空氣中の水分並に窒素の浸入
- (3) 鋼流が取鍋に落下する際に空氣を鋼浴内に引き入れ その空氣中の窒素及水蒸氣に因る瓦斯の増加

以上に就て檢索試験を行つた結果 水素の増加は主として取鍋及懸堰の水分で 副因として (2) 項が關係するものと觀られた 即この期の水素増加量約 1cc は熔鋼 10t に對し約 100cc の水分に相當し この程度の水分が取鍋及懸堰に含まれることは容易である 尙このことに關しては後述する

窒素は酸化皮膜を有する鋼浴面からは浸入することが尠く且平爐鋼滓には窒素含量が極めて小さいから 主として(3) 項に因るものと觀られる 即窒素の増加量を 0.0010% とすれば 熔鋼 100t に對し空氣 1m<sup>3</sup> が捲き込まれれば充分で この程度のもは水流の落下する際に引き込まれる空氣の觀察からも容易に想像されることである 早矢仕氏<sup>18)</sup> は弧光式電氣爐鋼に於て取鍋中の窒素増加の現象を認めら

第3圖 鹽基性平爐に於ける瓦斯の變化

I スピーゲル 3% II Fe-Mn 4% III Fe-Si 6%



<sup>18)</sup> 早矢仕：鐵と鋼 21年(昭10)9號 707頁

れ その原因を鋼滓からの浸入に歸したが 同様の現象が平爐鋼並高周波爐鋼にも存するので鋼滓以外に空氣の混入も相當主要な原因をなしてゐると考へる

2. 鹽基性平爐鋼 鹽基性平爐鋼に就ての實驗は4熔解であるが 何れも同一傾向の變化を示す その代表的ものは第3圖である

即鹽基性平爐熔解に於ては水素 窒素及酸素の相對的變化が 酸性平爐の場合と稍趣きを異にし 水素と窒素が爐内に於て殆んど逆の變化を示してゐる

鹽基性平爐では沸騰作用が極めて激烈で それが出鋼直前迄續く爲窒素は稍急速に減少傾向を辿り 出鋼直前は最低となる 又このことから爐内瓦斯中の窒素は鋼浴中に浸入し難いことが判る 水素はこれに反して解落から鑛石投入初期が最も少く その後漸次増加する一方であつて 鑄込直前は最大となる 而して精鍊の後半期に於ける水素の増加速度は酸性平爐の場合より遙に大であることは注目すべきである

次に瓦斯の混入原因に就ては酸性平爐の場合と同様に説明される 唯沸騰が盛んで鋼浴に酸素を多量に含みながら水素が激増するのは 爐内瓦斯中の水蒸氣が鹽基性鋼滓に吸着され易く 且造滓劑として投入する燒石灰及スケールブリック中の水分が相當影響してゐるものと觀られる 燒石灰は  $CaO$  を主成分とするから 空氣中の水分を吸着して  $Ca(OH)_2$  になる性質が強く 又スケールブリックはスケールと石灰とを埽り固めて低温で乾燥したものであるから 同様に水分が多量で測定例は次の如くである

	水分%
燒石灰	0.241~0.58
スケールブリック	0.575~1.15

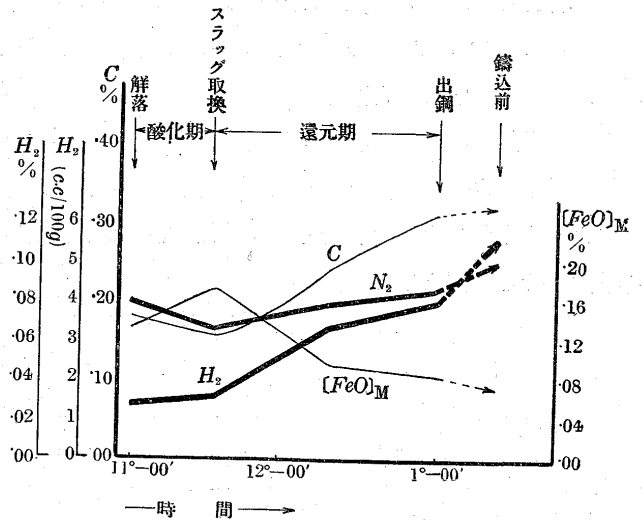
依て燒石灰を水分の少ないものとし且スケールブリックを赤鐵鑛に變へた溶解に於ては水素含量も稍減少することは第5表の通りである

第5表 酸化劑の相違と出鋼前の水素量

赤鐵鑛使用	4.20 cc/100g	4.70	4.81	5.01
スケールブリック使用	5.51 cc/100g	5.83	5.38	4.92

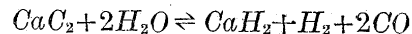
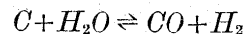
3. 弧光式電氣爐鋼 弧光式電氣爐は3熔解に就て試驗した 試料鋼塊を採取して後約1週間後に内部より切り出して分析したので 多少の水素は擴散したものと思はれるが變化の状態は何れも略一致してゐた その一例は第4圖の如くである

第4圖 電氣爐に於ける瓦斯の變化



第4圖に依れば窒素は酸化期に減じて還元期に増加し出鋼後更に増加することは從來より知られてゐる通りである 水素は解落直後から酸化期にかけて少く 還元期に於て稍急激に増加し 出鋼の後に一層多量となつてその變化は鹽基性平爐と同様である

水素が還元期に於て増加するのは 鋼滓の還元性が強いので 爐内水蒸氣を次の如く還元して水素を鋼浴に附與するものと考へられる 従て爐内瓦斯中の水分が同一ならば平爐よりも遙に水素を増し易い筈である



然るに電氣爐鋼に於ては爐内瓦斯中の水分が平爐に比較して少いので 造滓劑の水分を減ずると共に鎮靜期を餘り長引かせぬ様にすれば 必ずしも平爐鋼に比して水素が多くなるとは斷ぜられない 事實第4圖の水素量は平爐鋼と殆ど同等である

#### IV. 熔解中の瓦斯低減法に就いて

熔解作業中に於ける瓦斯の減少に關しては 更に詳細なる考究を必要とするものであるが 前述の實驗でその變化と混入原因が略定量的に推定されたので 低減方法に就ても總括的の考察が出来る譯である 即低減法の大綱は次の3項であると考へる

- (イ) 熔解材料 取鍋 懸堰及鑄型中の水素並に水分の減少
- (ロ) 熔鋼外氣中の水分減少
- (ハ) 熔鋼中に含まれてゐる瓦斯の驅除

1. 熔解材料取鍋懸堰及鑄型中の瓦斯及水分の減少

(1) 主成材料:— 鹽基性平爐及電氣爐に於ては解落當時の水素が餘り減少する機會が無いから 主成材料中の水分を減ずることは極めて緊要なことであるが 酸性平爐に於ても第5圖の如く解落時に水素量多きものは指物前の含量も一般に多くなつてゐる

主成材料中の水素分析例は既に第2表に示してあるが 銑鐵及精製鋼の水素を減ずることが重要である 尙この外水分含量を考へる必要もある 窒素は酸化沸騰期に減じ易いが やはり原料の支配を受けることが大きい

(2) 造滓材料:— 造滓劑として添加する鐵鑛石 石灰石 燒石灰等に水分を含むことは既に記した通りであつて 材料の選擇並に乾燥等に充分の注意を拂て水分少きものを使用すべきである 特に電氣爐鋼はこの影響が大きいと觀られる

(3) 附加材料:— 精鍊末期に附加する脫酸劑その他の材料に含まれる瓦斯は相當の考慮を要するもので 一般に低炭素の鐵合金は水素及窒素の含量が甚だ多い Si を附加するにしても Fe-Si よりも Si-Mn の方が望ましい 附加材料を豫め長時間熱すれば水素は減少する傾向があつて 第6表は拳大の合金鐵を 650°C に 6h 加熱後破碎して内部の水素減少の程度を調べたものである 附加材料の豫熱は實際にも屢々行つてゐる 窒素は加熱の爲に餘り減少しないから材料を吟味する外は無い

第6表 合金鐵加熱に依る水素の減少

種類	加熱前 cc/100g	加熱後 cc/100g
Fe-Si	10.75	1.71
Fe-Mn (high C)	2.33	1.73
" (low C)	12.67	2.29
Si-Mn	1.68	1.51
Fe-Cr (high C)	6.43	2.68
" (low C)	14.85	4.05

(4) 取鍋 懸堰及鑄型の水分除去:— 出鋼から造塊迄の間に熔鋼中の水素は 20% 以上を増加するが 水分に換算すれば既述の如く熔鋼 100t に對し 100g 前後に過ぎない 従て取鍋 懸堰等にこの程度を含有することは甚だ容易であつて それ以下に迄減する爲には特に長時間の赤熱乾燥が必要である この問題の解決を主目的として室蘭製作所に於ては特別の乾燥装置を考案し 懸堰及取鍋を極めて高温に灼熱することが出来る様になつた 従てそれ等に吸藏されてゐた水分は殆ど完全に除くことが可能であるから この新乾燥法實施以來は出鋼後に増加する水素の問題は略解決されるに至つた その成績を例示すれば第7表の通り

であつて 熔鋼受器の水分除去が如何に重要であるかゞ知れる

第7表 熔鋼受器の乾燥器の乾燥完否に依る水素の増減

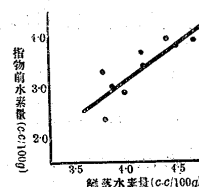
従來の乾燥法に依る場合			新乾燥法に依る場合		
出鋼前	鑄込前	増減	出鋼前	鑄込前	増減
4.09	5.13	+1.04	3.85	4.05	+ .20
4.00	4.70	+ .70	4.50	4.65	+ .15
5.70	6.00	+ .30	4.31	4.54	+ .23
4.62	4.93	+ .31	4.53	4.45	- .08
5.12	6.33	+ 1.21	4.45	4.69	+ .24
4.43	5.08	+ .65	4.23	4.20	- .03

2. 熔鋼外氣中の水分低減 何れの熔解法に於ても精鍊の後半期に於て水素が次第に増加するのは 爐内瓦斯中の水分が分解して水素を供給する爲と觀られるから 爐内瓦斯中の水分を減ずることが出来れば水素量の減少も顯著となるべきである 特に平爐に於てはこれが主要なる水素の根源であるから 發生爐瓦斯中の過剰水分を減ずると共に蓄熱室及空氣中の水分を輕減することが緊要であるがこれも實際問題としては相當困難なことである

尙爐内瓦斯の水分と水素とに關する實驗結果は改めて報告する豫定である

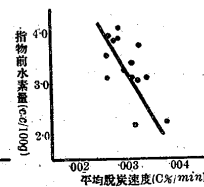
第5圖

解落時水素量と指物前水素量との關係



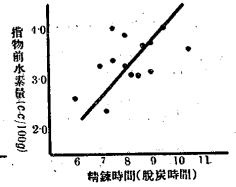
第6圖

指物前水素量と脱炭速度との關係



第7圖

指物前水素量と精鍊時間との關係



3. 熔鋼中に含まれてゐる瓦斯の驅除 前述の手段

は熔鋼中に混入すべき瓦斯を防止するものであるが 既に含まれた瓦斯に對しては驅除の方法を講ずる必要がある 眞空熔融及眞空鑄造法又は脫水素劑及脫窒素劑等の使用は今後に殘された問題であるが 差當り最も重要なことは西津氏の強調されてゐる沸騰精鍊である

熔鋼中の窒素は沸騰作用即脫炭反應の進行と共に漸減することが明らかであるから 普通考へられてゐる沸騰精鍊と脫瓦斯との關係は窒素に極めて良く適合する

水素に對しても同様で激烈なる沸騰により顯著に水素を減ずることが出来る 従て酸性平爐鋼に於て脫炭速度と水素量との關係を求むるに第6圖の如く 脫炭の迅速なるものは概して水素量は輕減され 又第7圖の如く 全脫炭時間の短いもの程水素は少いから 高温で迅速なる脫炭を行ふことが必要である

然るに水素は精錬中に於て常に爐内瓦斯その他から浸入せんとしてゐるから 沸騰による水素の除去量がこの浸入量に劣るときは却て實際の水素量は増加してゐる 例へば鹽基性平爐の如きはその様な結果を示し易いし 酸性平爐に於ても精錬の後半はその傾向がある 何れにしても沸騰精錬の必要なことは間違ひ無ひことであるが 酸性平爐の鎮靜期に極めて多量の水素が増加する現象は特に考慮すべき問題である

V. 鋼塊に於ける瓦斯の分布

鑄込後凝固迄の間には外部より混入する水素及窒素もある代りに熔鋼より析出するものも多いから 押湯部の熔鋼に含まれてゐる瓦斯量を鑄込前のものと比較して 前者に於て増すものもあり又減するものもある

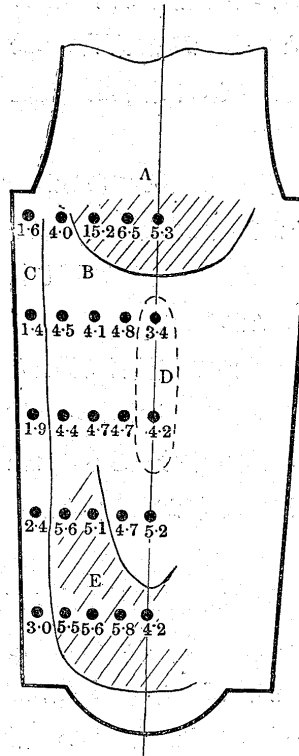
鋼塊に於ける水素の分布に就ては矢島氏<sup>18)</sup>の測定があり 窒素に就ては H.Diergarten 及 W.Eilender,<sup>19)</sup> W. Herwig,<sup>20)</sup> F.Körber 及 G.Thanheiser<sup>21)</sup> その他の文獻があるけれども一般に小鋼塊であるから 著者は約 4t の酸性平爐鋼塊 (Ni-Cr 鋼) に就て測定を行た 鋼塊は鑄造後放冷して約 24h 後に鑄型より抜き取り 直に石鹼水にて冷却しつゝ 150mm 角の短冊型に切斷し 更にこれを細斷して試料採取法の項に述べた方法で分析に供したもので 結果は第8及第9圖の通りである

第8圖に依れば鋼塊の周邊部Cは冷却中に水素が逸出する爲に低値を示すが その内部は急に多量となり一般に 4~6.5cc/100g である 而して浮上する水素の一部が残留すると觀られる頂部 A と凝固の際急冷の影響を受けて水素の逃れ得ない底部 E は最も多量の水素を含み 中胴部のBはその一部が逃れ得る爲に幾分の低値となつてゐる 尙輪狀ゴースト部以内に相當するD部はその周圍よりも稍少ない

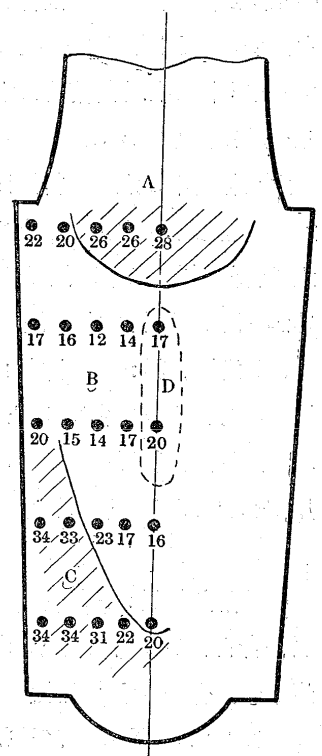
窒素の分布を示した第9圖に於ては水素の場合と同様に頂部 A と底部 C が多量の窒素を含み その他の部分は廣い範圍に亘り低値を示してゐる 尙輪狀ゴースト以内に相當する D 部はその周圍より幾分高めであり 又水素と違て凝固後には擴散し難い爲に鋼塊の周邊部が内部に比して僅少とはならない

要するに鋼塊に於ける瓦斯は一般に緩徐なる凝固の行は

第 8 圖  
鋼塊の水素分布(4t)  
(數字は cc/100g)



第 9 圖  
鋼塊の窒素分布(4t)  
(數字は %×10,000)



れた部分が 急冷された場所よりも輕微となる傾向があつて 窒素は水素に比して一層甚しくその差異を示してゐる このことは P.Klinger,<sup>13)</sup> E.Améen 及 H.Willners<sup>4)</sup>が熔鋼の凝固の際に發生する瓦斯は CO, N<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub> の順であつて 窒素は水素よりも先に逸出すると云ふ實驗結果に一致するものである

VI. 鋼材中の水素の擴散

前述の酸性平爐鋼塊の内部には 4~6cc/100g の水素を含み通常の製鋼法に於てはこれを著しく減少させることは困難である 然るに水素は鋼材中を擴散することが容易であるから 鍛鍊及熱的取扱ひの期間に於て絶えず逸出してゐるもので 實際の製品となつた時には 0.5cc/100g 以下となる場合が多い 従てこの性質を利用してなるべく早期に擴散を行はせることが必要である

鐵鋼に對する水素の擴散に就ては多數の文獻があつて G.Lewkonja 及 W.Baukloh<sup>22)</sup>は 700°C 以上で擴散すると言ひ 又 P.Baudenheur 及 H.Ploum,<sup>23)</sup> C.

<sup>18)</sup> H. Diergarten and W. Eilender: St. u. E., 51, 1931, 231.

<sup>20)</sup> W. Herwig: St. u. E., 47, 1927, 491.

<sup>21)</sup> F. Körber and G. Thanheiser: Mitt. K-W-I. Eisenforschung, 14, 1932, 205.

<sup>22)</sup> G. Lewkonja and W. Baukloh: Archiv Eisenhüttenw., 1932/33, 453.

<sup>23)</sup> P. Baudenheur and H. Ploum: The Metallurgist, 1934, 171.

Drescher 及 R. Schäfer<sup>6)</sup> は鋼中に含まれてゐる水素は常温乃至 100°C でも容易に擴散逸出すると稱してゐる一般に酸洗ひ等の方法で含まれた水素は常温でも擴散することは能く知られてゐるが 鋼塊中の水素が擴散する温度とその難易を確めることは實際上緊要であるから 茲に二三の實驗を行つてみた

1. 實 驗 先づ P. Baudenheuer 及 H. Ploum の實驗を検證する爲に 水素を含ませぬ鍛材から直径 15mm で長さ 15mm の丸棒數箇所を作り 1,000°C で約 3h 水素氣流中に熱したる後急冷して一定の水素を含ませた これを常温に放置したる後残留水素量を分析し 吸藏されてゐた水素が逸出する程度を實驗した結果は第 10 圖 A の通りで 鋼中の水素は常温に於ても甚だ容易に擴散することを知た 次に水素を含む鋼塊の一部から 同様に試片を切り出して試験した結果も 第 10 圖 B の如く次第に水素は逸出してゐることが判た 但鍛材の場合よりも擴散の程度は稍輕微である

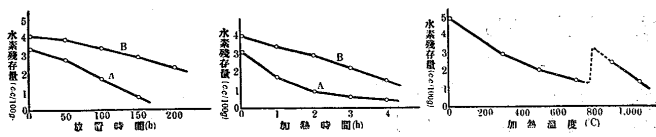
更に水素を含んでゐる鋼塊及鍛材の内部から採取した試片を 100°C に加熱して殘存水素量を測定した結果は第 11 圖の通りである 即常温のときよりも遙に短時間で擴散するが この場合も鍛材中の水素は鋼塊よりも稍速に逸出する傾向がある

第 10 圖 第 11 圖 第 12 圖

常温に於ける水素の擴散

100°C に於ける水素の擴散

加熱温度に依る水素の擴散



A 鍛材試片に水素を通じたるもの  
B 鋼塊試片

加熱温度を一層高めた場合の擴散状態を知る爲に 水素含量の略一定した鋼塊から 45×45×85mm の角型試材數箇所を切り出し 300~1,050°C に豫熱された電氣爐に入れて 1h 加熱したる後 各表面より 15mm 内部になる試料を切り出して 殘存する水素を測定した結果は第 12 圖の如くである

即温度が上昇するに従ひ水素の擴散は容易となるが 變態點を越えると急に擴散速度は小となり その後は再び温度と共に速になるもので 1,000°C 以下に於ては 700°C 附近が最も擴散が早いと觀られる このことは W. Bau-

kloh 及 H. Guthmann<sup>24)</sup> が高温高压で水素の擴散實驗を行ひ 0.1~0.7% の鋼は變態點の上では擴散速度が減ると云ふ結果と一致するものである

2. 實驗結果の考察 鐵に水素瓦斯が固溶するのは 400°C 以上である<sup>25)</sup> と言はれてゐるから 分子状態の水素が鋼中に擴散するのはこの溶解温度以上となるべきであつて G. Lewkonja 及 W. Baukloh が 700°C 以上で擴散すると結論したのは至當であらう

然るに一旦鋼中に固溶した水素はその結晶内に於ては原子状态で存在するものと考へ得るから 上記の溶解温度以下でも自由に擴散して差支へない 即酸洗ひの場合と同様に 原子状态の水素は常温附近でも鋼中に擴散し或は再び逸散し得る程運動が自由であるから 鋼材中に含有されてゐる水素は製鋼の各工程に於て絶えず擴散逸出してゐるので 必ずしも赤熱温度以上に限らない 唯低温度では鋼材の表面に近い部分のみが擴散し易いので今迄餘り能く認識されてゐなかつたのである

次に鋼塊中の水素が鍛材に比して擴散の遅いのは前者に空隙の多い爲と思はれる 即水素は結晶中を通るもので<sup>24)</sup> 結晶間の空隙に析出した分子状态の水素は一旦結晶内に固溶して擴散するを要するから 空隙があればその内方に固溶する水素の擴散を阻害すると共に 空隙内に存在する水素自身は溶解温度以上でなければ全然擴散出来ないことになる

これを要するに鋼材中の水素は常温以上總ての温度に於て絶えず擴散するが 1,000°C 以下に於ては變態點直下が最も擴散も容易である 又鋼塊その儘よりも少しく鍛鍊して結晶間の空隙を減じたものの方が速かであつて 空隙内の水素は赤熱以上でなければ擴散しない 従て鋼材中の水素が量的に最も逃げ易い時期は 荒押又は荒鍛鍊後の冷却並に加熱工程である 中空鍛鍊を行ふものは水素の擴散距離が著しく短縮されるから 中空の形状で長時間加熱することは水素輕減上甚だ有效である

尙水素の擴散速度を詳細に知ることが極めて重要であるが 肉厚鋼材の内部に含まれてゐる水素を完全に驅除することは甚だ困難で 單なる徐冷で逃げ去るもので無いことは實作業に際して考慮すべき點である 例へば 4.5 cc/100g

<sup>24)</sup> W. Baukloh and H. Guthmann: Zeit. Metallkunde, 28, 1936, 34.

<sup>25)</sup> H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenprozesse, I, 1932, 156.



の水素を含有する直徑僅に 45 mm の小鋼塊を 1,100°C に 1.5 h 加熱後徐冷しても その内部には未だ 1.6 cc/100 g の水素が残された程であるから 水素の擴散速度を過信することは 特に肉厚鋼材を取扱ふ場合には戒むべきである

## VII. 結 論

製鋼過程に於て 鋼中の水素及窒素の含量がどのやうに變化するかを實驗すると共にその低減法に就て考察した結果を概括すれば次の如くである

(1) 酸性平爐精鍊に於ては 水素含量が解落時に多く酸化沸騰期には顯著に減するが 精鍊の後半に於て鋼浴が鎮靜するに従ひ稍急激に増加して來る 又出鋼後取鍋又は懸堰等の乾燥を完全に行はなるときは著しく鋼中の水素を増す傾向がある 窒素も同様であるが水素と異て沸騰の行はれてゐる間は減少する一方であつて 鎮靜期にも爐内瓦斯より浸入することは無い

(2) 鹽基性平爐に於ては 沸騰精鍊中も水素は増加する傾向があるけれども 窒素は沸騰作用で著しく減する

(3) 弧光式電氣爐に於ては 酸化期は水素を増さないが還元期及出鋼後に増加する 窒素は酸化期に多少減少するが沸騰期間が短いからその程度は僅少であり又平爐と異て鎮靜期に増加する傾向が大きい 尙本實驗に於ては電氣爐鋼の水素が必ずしも平爐鋼に比して多くなるとは認められなかつたから この問題は精鍊法を變へて更に研究する必要がある

(4) 各製鋼法に於て瓦斯特に水素の混入を防止するには

先づ (イ) 製鋼原料の水素含量及造滓劑の水分を減することが緊要である 又 (ロ) 取鍋 懸堰及鑄型の乾燥を完全にして水分を極力減することも必要であつてこの點の改良に依り出鋼後増加する水素は殆ど防止することが出來た 更に最も重要なことは (ハ) 燃焼用瓦斯及空氣中の水分を減することであつてこれが平爐精鍊中に増加する水素の主要原因をなすものである

(5) 熔鋼中の水素を減するには激烈なる沸騰を深部より行はせることが有効である 窒素は沸騰精鍊で減少させることが水素よりも遙に容易である

(6) 鋼塊に於ける水素及窒素の分布は略同様で頂部と底部に多く 稍後期に凝固した中胴部は少い 偏析の程度は窒素の方が水素よりも著しい 尙周邊部の水素は冷却中の擴散に依り減少してゐる

(7) 鋼中の水素は常溫でも擴散するが 1,000°C 以下では變態點直下の溫度が最も速かであり 鑄放しの鋼塊は鍛材よりも水素が逃げ難い 又鋼材内層部の水素は擴散が困難である

終りに本研究の發表を許可された株式会社日本製鋼所並に御懇篤なる御指導を賜た黒川慶次郎氏に深甚なる感謝の意を表すると共に 種々有益なる御教示を賜た學術振興會第 19 小委員會委員長俵 國一博士及各委員の方々に厚く御禮を申上げる 尙熔鋼試料の採取上御援助下された近藤 八三氏 兒玉政一氏及中野貞五郎氏と 實驗を援助された木村熊太郎 金森祥一 岩城尙武 前川敏雄の諸氏に深く感謝する次第である

## 附 鐵 鋼 中 の 水 素 分 析 法

小林 佐 三 郎\*  
木 村 熊 太 郎\*

### I. 緒 言

鐵鋼試料を真空中で加熱又は熔融して 發生する瓦斯を集めて分析しようとする企は古くより行はれたことであるが 1925 年に L. Jordan 及 J. R. Eckman<sup>1)</sup> が高周波

爐を利用して試料を熔融して以來多くの人に依て熔融法が研究され 又爐體として高周波爐の外に炭素螺旋爐を使用する方法も研究された

これ等の熔融法に於ては真空爐内の溫度を 1,500°C 以上の高溫とするから 黒鉛その他の耐火材料を使用することになり 爐材中の瓦斯を完全に除くのが困難であると共に水素の一部が吸収される缺點がある 矢島氏<sup>2)</sup> は高周波

\* 日本製鋼所室蘭製作所

<sup>1)</sup> L. Jordan and J. R. Eckman: U. S. Bureau of Stand. Scie. Papers. No. 514, 1925.

<sup>2)</sup> 矢島: 鐵鋼協會第 16 回講演大會講演 (前刷)

爐の場合にこの缺點を訂正して鐵鋼中の水素を分析した  
又 W. Hessenbruck 及 P. Oberhoffer<sup>3)</sup> W. Eilender  
及 E. Diergarten<sup>4)</sup> R. Castro 及 A. Portevin,<sup>5)</sup> G.  
Thanheiser<sup>6)</sup> も熔融法に依り水素分析の可能を述べてゐ  
る 即真空熔融法は水素分析法として理想的であるが 一  
般に試料採取量が少いので微量の水素含量のものに適しな  
いし 又小試片を作る爲に水素が豫め逸出する虞がある  
尙真空實驗も矢島氏<sup>7)</sup>によれば 20 分間に 0.04~0.12 cc の  
水素が集められる故 10g 中に 0.2 cc (0.0002%) 以下と  
言ふような場合には誤差も大きなものになって来る 更に  
今一つの問題として金屬蒸氣の揮發現象があつて この蒸  
氣が冷所に凝集して試料より發生する瓦斯を吸着する心配  
がある 以上の如く熔融法に依る水素の分析も未だ技術的  
に研究すべき餘地が多いと思はれる

次に鐵鋼を化學的に溶解して發生する瓦斯を測定しよう  
とする方法は E. Goutal,<sup>8)</sup> A. Vita,<sup>9)</sup> P. Oberhoffer 及  
E. Piwowarsky<sup>10)</sup> 等に依り研究されたが 誤差が過大で  
あるからその後餘り利用されてゐない 又試料を酸素氣流  
中で灼いて H<sub>2</sub>O となし重量法で水素を測定する方法<sup>11)</sup>  
や 窒素氣流中で加熱して水素を發生させる方法<sup>12)13)</sup> もあ  
るが 0.001% 以下と言はれてゐる微量の水素を分析する  
方法としては餘り確實なものと思はれない

更に真空熔融法に類似した方法で 空試験値が小さくて微  
量の水素分析に好都合なものに F. Körber 及 H. Ploum  
<sup>14)</sup>の真空抽出法がある この方法は試料を 400°C で真空  
加熱して發生する水素を捕集するものであるから 熔融法  
に比して爐體が簡單で分析も容易であるが G. Thanhe-  
iser<sup>6)</sup>は化合物としての水素が抽出され難いだらうと述べて  
ゐる

<sup>3)</sup> W. Hessenbruck and P. Oberhoffer: Archiv Eisenhüttenw., 1927/28, 583.

<sup>4)</sup> W. Eilender and E. Diergarten: Archiv Eisenhüttenw., 1930/31, 583.

<sup>5)</sup> R. Castro and A. Portevin: Archiv Eisenhüttenw., 1935/36, 555.

<sup>6)</sup> G. Thanheiser: St. u. E., 56, 1936, 1125.

<sup>7)</sup> 矢島: 學振第 19 小委員會報告 33, 昭 11-6-27.

<sup>8)</sup> E. Goutal: Revue de métallurgie, 1910, 6.

<sup>9)</sup> A. Vita: St. u. E., 42, 1922, 445.

<sup>10)</sup> P. Oberhoffer and E. Piwowarsky: St. u. E., 42, 1922, 801.

<sup>11)</sup> W. W. Scott: Chem. Method for Analy. of Metallurg. Products, 1928, 287.

<sup>12)</sup> Heyn: Metallographist, 6, 1903, 39.

<sup>13)</sup> T. E. Rooney and G. Barr: J. I. S. I., 119, 1929, 573

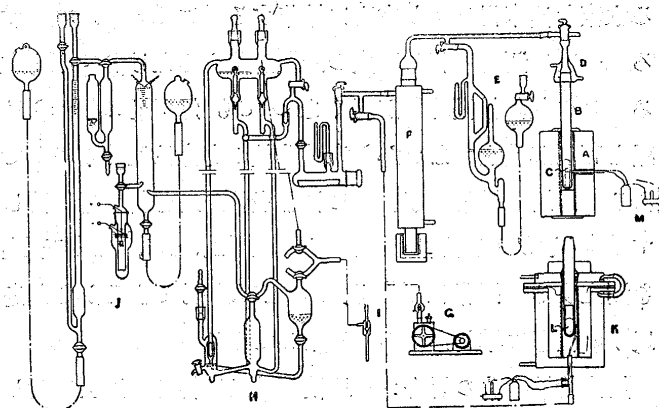
<sup>14)</sup> F. Körber and H. Ploum: Mitt. K.-W.-I. Eisenforschung, 14, 1932, 229.

以上を概観した結果著者は簡単な爐を用ひて先づ試料を  
錫と共に加熱し 1,100~1,200°C の低温で真空熔融して  
水素の分析を行ひ好成绩を得た 次で爐體を一層簡單にし  
て多量の試料を採取し 加熱温度も約 800°C とすることに  
依り G. Thanheiser の心配した水化物残留の虞少く且分  
析操作も簡単な方法が得られた 本法が必ずしも最良の方  
法であるとは言へまいが 鐵鋼中に微量に存在する水素の  
みを分析せんとする場合には 従來の方法に比して實用價  
値の多い良法と信する

## II. 分析方法

(1) 装置 分析装置のうち真空爐を除く他の部分は總て  
真空熔融法と同様であつてその概要は圖に示す通りである

水素分析装置



- |           |              |           |
|-----------|--------------|-----------|
| A: 加熱爐    | E: マクレオード真空計 | I: 水流ポンプ  |
| B: 透明石英管  | F: 水銀擴散ポンプ   | J: 瓦斯分析裝置 |
| C: 試料     | G: 廻轉ポンプ     | K: 真空加熱爐  |
| D: 接續及冷却部 | H: 水銀滴下ポンプ   | L: 試料と錫   |

圖に於て A は約 1,000°C 迄加熱し得るニクロム線抵抗  
爐で B は 200g 以上の試料も入れ得る徑 35mm 長さ 320  
mm の透明石英管で D 部に水を通じて冷却してゐる H  
は小松英製作所製の Beutell 式水銀滴下ポンプで その設  
置と操作に就ては海軍技術研究所の俵信次大尉の御指導を  
受けた 最近はこれを改良した自製のものも使用してゐる

K の爐は錫を使用する熔融法のときに A の代りに使用  
するもので この場合は B の中に更に小型の透明石英管を  
挿入し 試料と錫をその中に入れて熔融する 加熱爐は約  
1,300°C 迄加熱し得る白金線抵抗爐で 真空管と爐體の周  
圍は真空ポンプで減壓しその外部を水で冷却してゐる 又  
各裝置の連結には總て硝子管と真空コックを用ひ 捕集瓦  
斯の移動には水銀を使用した 尙水銀擴散ポンプは硝子製  
でも差支へ無いが現在は鐵製四段式を使用してゐる

## (2) 分析操作

真空抽出法の場合:— 石英管 B に試料を入れて D に連結し 加熱爐を外したまま常温で管内の空気を水銀擴散ポンプに依り排氣し その壓力を 0.0005 mm 以下にする 次に廻轉ポンプを休止して石英管及真空ポンプを水銀滴下ポンプに連結し 装置内の壓力が 0.0001 mm 以下となつて滴下ポンプに殆ど瓦斯の集て來ない程度とする 以上の操作に約 20 min を要する

斯くして装置内を高度の真空となし 滴下ポンプに捕集された空気を排除したる後 豫め約 850°C に加熱してある爐を動して試料を入れた石英管を加熱する 石英管は暫時にして 750~850°C となり試料よりの瓦斯發生が盛んとなるので絶えず滴下ポンプを働せて發生する瓦斯を捕集する 通常 30 min 位で大部分の瓦斯は捕集されるが 殘留する水素を出來得る限り完全に捕集する爲に 1~2h 繼續する 一般に測定し得る程度の瓦斯が集まらなければ中止する この加熱抽出時間が長くなつても 爐體その他からは殆ど瓦斯が發生しないから空試験値の考慮は全く不必要である 瓦斯の捕集が了ればこれを微量瓦斯分析装置に移して  $H_2$  及  $CO$  を定量し 必要あれば  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  及  $N_2$  を測定する 通常は  $H_2$  及  $CO$  が大部分であるから矢島氏<sup>7)</sup>の装置に準じたものを使用してゐる

真空管熔融法の場合:— 比較試験又は特殊の試料に對しては錫を使用する熔融法を採用する その場合には先づ小型の石英管中に純良なる錫 20~40g を入れて B の中に挿入し 特殊の加熱爐 K を用ひて約 1,000°C に 1h 加熱し その間擴散ポンプと廻轉ポンプを用ひて高度の真空となし錫中の瓦斯を排除する 次に K 及石英管を常温に冷却し錫の上に分析試料 20~40g を入れて前項と同様に排氣したる後 なるべく速に溫度を上げて約 1,200°C に達せしめ その溫度に約 30 min 保持して冷却する 試料を入れてからの加熱中は絶えず滴下ポンプで發生瓦斯を捕集して分析する

800°C の如き低温の真空抽出に於ても 試料中の Mn の一部が揮發して冷所に凝集するが 1,200°C の熔融法に於ては一層激しく又錫もその傾向が著しい

(3) 試料 試料はなるべく多量に採取しその表面積の小さいもの程良い 本法に於ては 200g 迄は容易に分析されるが 通常は 40~100g の角鑄試片としてゐる 又試験體から分析試料を採取する場合には なるべくその内部

から切り出すことと切削の際は石鹼水又は水を注いで發熱に依る瓦斯の逸出を防止することが肝要である 尙分析に供する前に軽く研磨して表面の鏽を除きアルコール ベンゼン及エーテルを用ひて洗滌し約 2 min 60~90°C の空氣浴槽内で乾燥する

## III. 檢索試験

一般に鋼中の水素は不安定であるから錫と共に真空熔融すれば 高周波爐に依る真空熔融と同様に 殆ど全部の水化物が分解して水素瓦斯となつて抽出されるものと考へられる 依て C 約 0.3% の Ni-Cr 鋼塊の同一位置より 4箇の試料を採取して 錫を使用する熔融法と 800°C の抽出法を比較した分析結果は第 1 表の通りである 即第 1 表に依れば兩法殆ど同一分析値であるが 試料の採取量が少い熔融法が却て幾分の低値である これは小型試片を採取する爲に 切削中に大型試片よりも水素が逃げ易い爲の誤差と考へ得るから 一般的には同等の分析結果と見做される

第 1 表 熔融法と加熱法の比較

分析法	試料採取量 g	瓦斯發生量 cc	瓦斯成分 cc			水素含量 cc/100g
			$H_2$	$CO$	$N_2$	
熔融法 (1,200°C)	18.5	5.79	0.76	4.50	0.53	4.10
	23.0	6.80	1.00	5.15	0.65	4.35
加熱法 (800°C)	65.0	3.20	3.06	0.14	—	4.70
	80.5	4.00	3.67	0.35	—	4.56

熔融法は操作が厄介であると共に  $CO$  又は  $N_2$  等の瓦斯が多量に發生するから G.Thanheiser<sup>9)</sup>が指摘してゐる如く 瓦斯分析上の誤差が入り易い 従て通常の試料を分析するには試料採取量が多く 發生瓦斯の大部分が水素より成る 800°C 抽出法の方が便利である

一般に金属の水化物はその生成熱が小さいから<sup>10)</sup>赤熱以上の真空では容易に水素瓦斯と金属に分離すべきものである 比較的安定な水化物を作る Si 及 Cr を含む試料に就て檢索實驗を行つた結果も 600°C 迄に大部分の水素を放出し 殘餘は 700~800°C で殆ど完全に放出してゐる 従てこれを更に 1,200°C で熔融を行つたが 30g の試料から僅に 0.08 cc の水素が分析されただけで 分析誤差と見做される程度であつた 即通常の鐵鋼試料は 800°C の真空抽出で殆ど全部の水素が測定されると言ひ得る

次は非金属元素の水素化合物の發生であるが  $PH_3$  と  $H_2S$  は Fe-Si 及 Fe-Mo の場合に 400°C 抽出で多少發

<sup>10)</sup> F. R. Bichowsky and F. D. Rossini: The Thermo Chemistry of the Chem. Substances, 1936, New York.

生したが 800°C の高温では殆ど發生しないことを経験した

CH<sub>4</sub> は 800°C に於ては理論的生成量が僅少となり 實際にも低炭素鋼では餘り生成されないが 高炭素鋼になれば多少發生すること第 2 表に例示する通りである

第 2 表 發生瓦斯の成分

試料	試料採取量 g	瓦斯發生量 cc	瓦斯成分 cc			
			H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
1.3% C (Ni 鋼)	65	3.35	2.30	0.80	0.15	(0.10)
0.3% C (Ni 鋼)	70	3.30	3.10	0.15	(0.05)	—

微量の CO と CH<sub>4</sub> を分離定量することは相當困難で分析装置に特別の工夫を要するが 普通は發生瓦斯を H<sub>2</sub> と CO のみと考へても著しい誤差はない 但嚴密な分析法としては CH<sub>4</sub> の定量が必要であつて 常時その分析を行ひ得る簡単な微量瓦斯分析装置の研究が残された問題である

次に鐵鋼の結晶間空隙などに析出してゐる分子状態の水素は 暗赤熱以上にならなければ著しい擴散を起さないが 結晶内に固溶してゐる水素は常温でも擴散して逸出する傾向があり 温度が上昇すれば一層甚しいから 試料の調製には特別の注意が必要である 即試験體の表面附近は水素が逸出してゐるからなるべく内部より分析試料を採取し 且切削の際にはその發熱の爲に試料が加温されることを極力防止する必要がある

今小鋼塊を鑄造して赤熱のうちに丸棒に鍛鍊し その内部より冷却しつつ試料を切り出して分析したものと 冷却せずに旋盤で削つたものとは分析値に第 3 表の如き相違がある 即冷却せずに削たものは何れも水素分析値が低下

し その傾向は試料の形狀を小とするに従ひ顯著になつてゐる

第 3 表 試料採取法に依る分析値の相違

試料形狀	切削の際の冷却	水素分析値 cc/100g
角鑄(20×20×25 mm)	冷却す	5.38
丸棒( 15×20 mm)	冷却せず	4.75
〃 ( 10×20 mm)	〃	3.88
〃 ( 5×20 mm)	〃	3.05
削粉	〃	1.90

#### IV. 結 論

鐵鋼に含まれてゐる水素の分析方法を考究して 試料を錫と共に約 1,200°C で真空熔融する方法と 約 800°C で真空抽出を行ふ方法とが得られたが 常用分析法としては後者が適當である

約 800°C で真空抽出する方法は微量の CH<sub>4</sub> を發生し 分析所要時間も約 2h となるが 真空熔融法と同様殆ど全部の水素が測定される 又真空爐體と操作が簡易であるから空試験値が極めて僅少であり 且多量の試料を扱ひ得て 分析精度が向上すると共に装置が比較的安價に設置されるから これ等の點は熔融法よりも遙に有利である 尙本法は鐵合金の水素も測定することが出來て便利である

次に分析試料として削粉を用ひることは水素の分析には全然不適當であるから なるべく大型の試片を用ひるべきである 又試験體の内部から充分に冷却しつつ切り出すことも緊要である

終りに本研究の發表を許可された日本製鋼所に感謝すると共に分析装置に就て御指導を賜た俵信次氏に深甚なる謝意を表し又本實驗を熱心に御指導御鞭撻下された黒川慶次郎氏に厚く御禮を申上げる