

# 鐵 と 鋼 第二十四年 第三號

昭和十三年三月二十五日發行

## 論 說

### 製鋼過程に於ける鋼中の水素及窒素に関する研究 (第2報)

#### 平爐精鍊中の熔鋼への水素浸入機構

(日本鐵鋼協會第 18 回講演大會講演昭和十二年十月)

小林 佐三郎\*

RESEARCH ON HYDROGEN AND NITROGEN IN STEEL DURING STEEL  
MANUFACTURING PROCESS. (Second Report)  
MECHANISM OF HYDROGEN INTRUSION TO MOLTEN STEEL  
DURING OPEN HEARTH REFINING.

Sasaburo Kobayashi

**SYNOPSIS** :—By measuring gas contained in open-hearth slag, the relation of such gas and hydrogen content in molten steel is studied, and it is investigated that four kinds of gas, viz.,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  and  $H_2$ , are contained in the slag and maintain mutually a balance represented approximately by the following formula



$H_2O$  contained in the slag is that which was absorbed from furnace atmosphere, in which 5~10% of water is usually contained. If boiling of molten steel is vigorous,  $CO$  in the slag increases and  $H_2O$  decreases.

The hydrogen content in molten steel is proportional to the partial pressure of  $H_2 + H_2O$  contained in gas in the slag and is inversely proportional to the  $FeO$  content in molten steel. Consequently, hydrogen increases as a result of the declination of boiling activity due to the decrease of oxygen content in molten steel. Especially, by killing the molten steel for a long duration, the hydrogen content increases considerably.

## I 緒 言

平爐又は電氣爐に於ける精鍊の後半に於て、熔鋼中の水素が次第に増加する傾向のあることは既に報告した通りである<sup>1)</sup>。又その原因の一部は、鐵鑛石及石灰石等に含まれる水分と各種フェロアロイ中の水素に因るものであるが、それよりも一層重要な根源は熔鋼外氣即ち爐内ガス中の水分に在るだらうと言ふことも指摘して置いた。

爐内ガス中の水分が鋼滓を通して熔鋼中へ水素を附與すると言ふ假説は、既に H. Schenck<sup>2)</sup> が述べてゐるし、本

邦に於ても室井氏<sup>3)</sup>及柴田博士<sup>4)</sup>は同様の意見を發表されてゐる。然し鋼滓が確かに水分を吸収して熔鋼中へ水素を供給すると言ふ積極的の實驗は未だ行はれてゐないので、筆者は精鍊過程に於る爐内ガス、鋼滓及熔鋼の三相に就て、水分又は水素等のガスを直接測定して水素増加の根源を確め、併せてその侵入機構を知らんとしたものである。

蓋し水素浸入の根源及其の機構を知ることは熔鋼の水素軽減を策するには極めて重要なことである。尙この研究は爐内ガスに多量の水分を含むと觀られる平爐精鍊に就て行つたものである。

## II 實 驗 方 法

\* 日本製鋼所室蘭製作所

<sup>1)</sup> 小林：鐵と鋼，23年10號

<sup>2)</sup> H. Schenck: *Phys. Chem. Eisenhüttenprozesse*, II, 1934, 251.

<sup>3)</sup> 學術振興會 第19小委員會報告 V (19委—82)

<sup>4)</sup> 同上 V (19委—86)

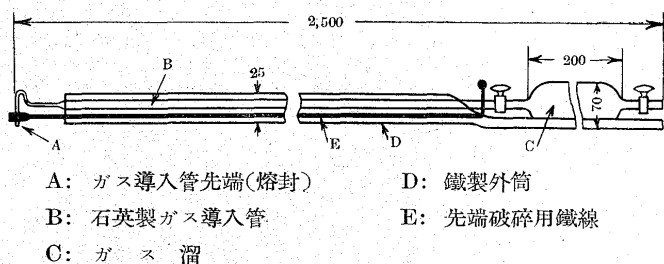
酸性平爐又は鹽基性平爐精鍊の熔落から出鋼迄の間に次の分析試料を採取した。

- イ) 爐内燃焼ガス中の水分測定試料
- ロ) 鋼滓中のガス測定試料
- ハ) 熔鋼中の水素及酸素測定試料

又各試料の採取法並に測定法は次の通りである。

1) 爐内燃焼ガス中の水分測定 爐内燃焼ガス中の水分測定試料を正確に採取することは甚だ困難である。筆者は北大教授柴田博士の考案を基礎として種々の実験を行ひたる結果略満足し得る方法が得られた。その装置は第1圖の通りである。

第1圖 爐内ガス捕集装置 寸法單位mm



- A: ガス導入管先端(熔封)
- B: 石英製ガス導入管
- C: ガス溜
- D: 鐵製外筒
- E: 先端破碎用鐵線

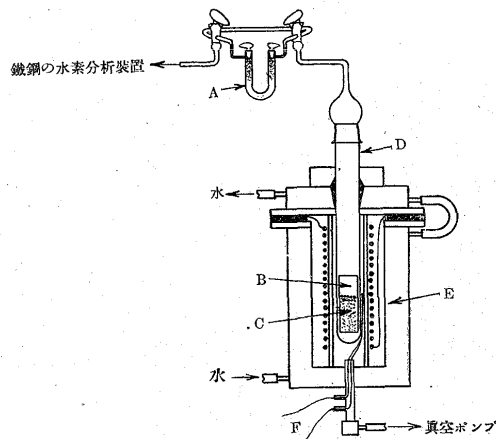
即ち容量約 500cc のガス捕集瓶 C の先に、長さ 2m 以上の石英管 B を附して一端 A 部を細く曲げ、その先端は融着させて密封する。試料採取に當りては、先づ全容器内を 0.01mm 以下の真空となしたる後活栓を閉ち、全體を鐵製外筒にて保護しつつ爐内に挿入して石英管の先端を採取せんとするガス焰の位置に達せしめ、破碎用鐵棒 E を突き出して先端を破碎して容器内にガスを吸引せしめる。數秒の後に採取器を爐外に出して手早く先端開口部の磨合部に、豫め準備せる石英硝子製の栓を施し更にその上をゴム管にて密閉する。

容器全體が常溫に冷却するを待ちて、C の次に水分吸収用 U 字管(五酸化磷)壓力計及 C と同容積のガス分取瓶を連結して充分に真空となしたる後、C の活栓を徐々に開いてガス中の水分を U 字管に吸収せしめつゝ、乾燥ガスを壓力計と分取瓶に満たし全装置内のガス壓力を均一にする、この時のガス壓力と全装置の容積から採取ガスの容積を求め、次に分取瓶に移したる乾燥ガスに就てその組成を試験する。

捕集容器中には尙多量の水分を残留する故、石英管の先端より乾燥空気を通じてその水分を完全に U 字管に吸収せしめて水分含量を測定する。測定したる水分はガス容積に換算しこれを捕集ガス量に加算して容積百分率を求めた。

2) 鋼滓中のガス分析 鋼滓中のガス分析は H. Salmang 及 A. Becker<sup>5)</sup> が硝子中のガス測定に採用した真空熔融法を改良して行た。即ち細粒試料約 10g をニッケル管の中に入れて二重真空爐にしてある透明石英管に挿入

第2圖 鋼滓のガス分析装置



- A: 水分吸収管
- B: ニッケル管
- C: 鋼滓試料
- D: 透明石英管
- E: 真空電氣爐
- F: 白金熱電對

し、高度真空となしたる後二重捲きの抵抗爐で約 1,250°C 迄加熱して鋼滓を半熔融状態に到らしめ、その間に抽出されるガスは水銀滴下ポンプに捕集し又發生したる水分は加熱爐の次に連結してある五酸化磷を填めたる U 字管に吸収せしめる。爐體と水分吸収装置とは第2圖に示す通りで、他の部分は鐵鋼中のガスを真空抽出法で分析する装置をそのまま利用した<sup>6)</sup>。試料として初め塊状のものを使用したところ、溫度上昇して鋼滓が軟化する頃に急激にガスを放出し、その爲に飴状の鋼滓が噴出して失敗するに至た。依て約 60 目篩の細粒のものを使用することにした。

空實驗:— 硝子管及石英管の内壁や試料の表面等に吸着してゐる水分は、高度の真空にしても完全には除去され難いことが言はれてゐる。従て本装置に於てはなるべく硝子管の長さを短くして表面積を減すると共に空實驗を行つて分析値に影響する程度を試験した。

イ) 試料を装入せずに全装置を連結し、高度真空となしたる後水分吸収管のみを外して秤量する。その間装置の主要部は真空に保持して再び吸収管を連結し、滴下ポンプを働かせ乍ら分析操作と同様に 1,200°C 以上迄加熱したる後水分吸収管の増量を檢したる結果は 0.0002g で分析誤差以内であつた。

ロ) 次に試料表面に吸着してゐる水分の影響を試験する爲に、豫め空真熔融を行つてガスと水分を除去したる鋼滓

<sup>5)</sup> Glasstechn. Ber., Bd. 5 (1927/28) 520.

<sup>6)</sup> 小林: 鐵と鋼, 第 23 年 10 號

を碎いて装置内に入れ、(イ)と同様に試験したる結果は0.0003gでこの場合も僅少なる空値である。

ハ)更に装置内よりガスが発生する場合には、上記の空実験には現れないところの器壁及試料表面の吸着水分が除かれ易いものと考へ得るから、(ロ)と同様に豫め真空熔融したる鋼滓をガスを含んでゐる新しいニッケル管に装入して空実験を行つてみた。實際の試料分析には豫め約1,200°Cに真空加熱してガスを完全に除いたニッケル管を使用するのであるが、今の場合はガスを含んだ儘の新しいニッケル管を使用したのである。その結果はCO<sub>2</sub> CO H<sub>2</sub>及N<sub>2</sub>より成るガスを4.50cc発生したにも拘らず、水分吸収管の増量は0.0003gに過ぎなかつた。

以上の実験を表示すれば第1表の通りで、これ等の結果から、本装置に依りて信頼し得る正確度を以て鋼滓中の水分又は含有ガスが測定されることが判明した。但空実験値として0.0003gを分析値より控除することにした。

第1表 鋼滓のガス分析装置の空実験

実験条件	発生ガス(cc)				H <sub>2</sub> O(g)
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
試料を含まずに加熱	—	—	—	—	0.0002
豫めガスを除いた鋼滓を破碎して装入	—	—	—	—	0.0003
同上。但しガスを含むニッケル管を使用	2.85	0.95	0.49	0.21	0.0003

分析試料の採取:— 熔鋼精錬中の鋼滓には稍多量のガスが含まれてゐるので、これを汲み取て徐冷すれば内部に気泡を生ずることが多い。依てなるべくガスの逸出を軽微ならしむる爲に、酸性平爐鋼滓の場合は鐵製鑄型に鑄入して急冷し約30×30×20mmの角型試料を採取した。又鹽基性平爐鋼滓の場合には鐵板上に流して急冷し厚さ約10mmの板状試料を採取した。これより分析試料を採る場合には、先づ粗碎して気泡の少き部分より指頭大のもの數箇を採取し、これを更に粉碎して鐵粒を除きたる後約60目篩附近の細粒を集めて分析に供した。試料の調製中はゴム手袋をなして油脂の附着するを避くると共に、異物の混入防止に細心の注意を拂た。以上の方法に依るも熔滓中に含まれてゐたガスの一部は逃れ去る傾向があるから嚴密なる試料採取法とは言へないが、本研究の主目的を達する上には差支へない程度のものである。

3) 熔鋼中の水素及酸素測定 熔鋼中のH<sub>2</sub>及O<sub>2</sub>の測定試料は既に報告<sup>1)</sup>した方法に依り採取した。即ち熔鋼試料を汲み取り、これに1~2%の金屬Alを加へて徑約

40mm高さ約100mmの丸型小鋼塊を作り、その中心部より水素分析試料を切り出し殘部よりO<sub>2</sub>分析用試料を削り取た。H<sub>2</sub>分析法は800°C加熱に依る真空抽出法<sup>6)</sup>を採用しO<sub>2</sub>含量はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分析して算出した。後者はHerty<sup>7)</sup>氏の創始した所謂Al法である。

### III 實驗成績

酸性平爐に依るNi-Cr鋼の熔解に於て、前節の實驗方法を用ひて熔解初期より出鋼に至る間の爐内ガス中の水分と鋼滓中のガス及熔鋼内のH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>含量とを測定した成績は第2表の通りである。その場合の鋼浴並に鋼滓の成分變化は第3表の如くで、沸騰期に於ける最高脫炭速度は約0.4%/hrであるから、稍激烈なる沸騰精錬が行はれたことになる。

第2表 酸性平爐に於けるガス分析成績

時期	爐内ガス中の水分vol%	鋼滓中のガスcc/100g				熔鋼中のガス		
		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O*	H <sub>2</sub> cc/100g	FeO%	N <sub>2</sub> %
熔落 2°~30'	10.7	26.0	20.5	10.9	60.0	3.50	0.041	0.0045
6°~30'	5.5	63.8	15.0	18.8	36.3	2.19	0.081	0.0025
8°~30'	8.9	25.3	5.0	12.6	18.8	2.50	0.092	0.0018
指物前 10°~00'	7.5	41.0	7.0	23.4	26.3	3.10	0.104	0.0016
クロム前 11°~00'	9.5	18.8	8.0	21.4	45.0	3.60	0.077	0.0021
出鋼前 11°~50'	—	7.3	18.3	3.5	65.0	4.53	0.068	0.0027

\* 水分は重量法で測定したものを容積に換算した。

第2表の成績に示す如く、鋼滓中には水素又は水分の含まれてゐることは確實である。又爐内燃焼ガス中には5.5~10.7%<sup>8)</sup>の水分が含まれてゐる。これ等の含量と熔鋼内のH<sub>2</sub>及FeO含量との關係を圖示すれば第3圖の如くなる。

第3表 酸性平爐の熔鋼及鋼滓成分變化

時期		熔鋼成分%			鋼滓成分%			
		C	Si	Mn	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CaO
熔落	2°~30'	1.48	0.61	0.41	51.60	28.73	10.12	6.00
	4°~30'	1.38	0.23	0.18	56.64	20.61	10.97	5.49
	6°~30'	0.57	0.07	0.05	58.72	19.31	7.79	6.95
	8°~30'	0.27	0.05	0.05	60.68	16.14	7.37	9.46
	10°~30'	0.18	0.05	0.06	61.50	16.14	7.27	9.29
	11°~30'	0.22	0.20	0.16	61.72	15.64	7.46	9.29
出鋼前	11°~50'	0.29	0.26	0.63	62.40	14.93	10.16	9.07

<sup>6)</sup> 前出

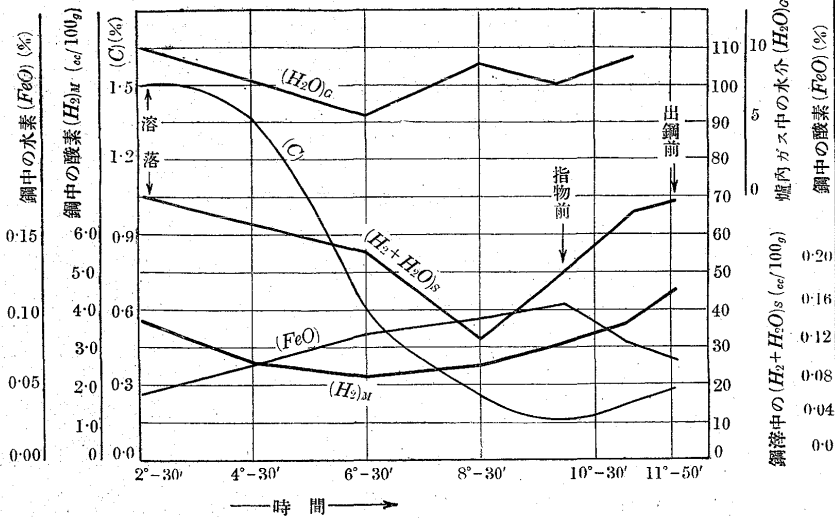
<sup>7)</sup> C. H. Herty: Blast Furnace & St. Plant, 1930, 468.

<sup>8)</sup> 爐内ガス中の水分はガス焰の位置により著しく相違し、一般に過剰空気の多い程僅少となる。第2表の水分は爐の中央部に於て鋼滓面より80~120cm上方のガス焰中心部より採取して分析した結果であつて、その場合の乾燥ガス成分の一例は次の通りである。

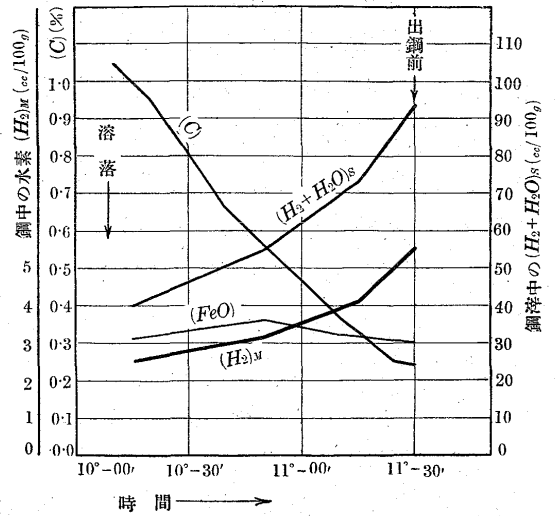
CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
0.5%	12.0%	5.0%	82.5%	なし

1) 前出

第3圖 酸性平爐のガスの變化



第4圖 鹽基性平爐のガスの變化



第3圖に依れば熔鋼内の  $H_2$  量は鋼滓中の  $(H_2+H_2O)$  の量に至大の關係を有し且鋼中の  $FeO$  含量にも關係するものの如くである。然るに爐内燃燒ガス中の水分含量は、刻々に變化し易いものにも拘らず測定回数及爐内全位置に對する測定が不足の爲に、この試験に於ては鋼滓又は熔鋼中のガス含量とは直接の關係を示して居らない。

鹽基性平爐精鍊に就て同様の實驗を行つた成績は第4表並に第4圖の通りである。即ち酸性平爐の場合と同様に鋼滓中には多量の  $H_2$  及水分を含有し、その含量  $(H_2+H_2O)$  は熔鋼中の水素量の變化と甚だ良く一致してゐる。又精鍊の後半に於て酸素含量が稍輕減されるに従ひ熔鋼中の水素が顯著に増加するのも酸性平爐の場合に類似してゐる。

第4表 鹽基性平爐に於けるガス分析成績

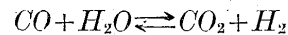
時期	爐内ガス中の水分 vol %	鋼滓中のガス cc/100g				熔鋼中のガス	
		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> cc/100g	FeO %
熔落	9.7	11.5	18.0	2.5	37.5	2.69	0.126
10°~15'	—	17.8	7.5	14.8	41.2	3.16	0.144
10°~50'	—	17.8	7.5	14.8	41.2	3.16	0.144
11°~15'	8.8	13.8	13.5	18.4	56.2	4.15	0.130
出鋼前	—	11.9	12.5	13.5	80.0	5.51	0.122

#### IV 水素の浸入機構

前節の成績に依り鋼滓中には水分その他のガスが含まれてゐること明かにされたので、熔融状態の鋼滓は爐内ガス中の水分を吸収してこれを熔鋼面に達せしめ、熔鋼内に水素を附與するものであるとの從來の假説が實測的に證明されたと考へられる。又第3圖及第4圖に依り熔鋼内の水素量は鋼滓中の  $(H_2+H_2O)$  及熔鋼の酸素量とに關係があり且鋼滓中には  $(H_2+H_2O)$  の外に  $CO, CO_2$  を共存してゐ

ることが實測されたから、これ等の關係から  $H_2$  の浸入機構が稍具體的に説明することが出来る。

1) 鋼滓内のガスの平衡 先づ鋼滓中には常に  $H_2, H_2O, CO$  及  $CO_2$  の4種のガスが存在し、その量的關係を觀るに  $CO$  が増せば  $H_2$  を増加して  $CO_2$  及  $H_2O$  が減少してゐる。逆に  $CO$  が減すれば  $CO_2$  及  $H_2O$  が増加してこれ等の間に1種の平衡關係が存することが想像される。事實以上4種の混合ガスの間には一般に次式の平衡關係が成立するものでその平衡恒數も良く測定されてゐる<sup>9)</sup>。



$$\log K = \log \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$$

$\log K$ の値	800°C	900°C	1,600°C
	± 0	+0.1	+0.6

依て第2表の酸性平爐鋼滓中のガスに就て、平衡恒數を計算してみるに第5表の如く 0.30~0.69 の範圍で熔鋼温度の約 1,600°C に於ける恒數 0.6 に近い數値である。又第4表の鹽基性平爐鋼滓中のガスに就て計算すれば、第6表の如く 0.21~0.93 で大體に於て前記の平衡恒數に近い關係が保たれてゐることになる。

第5表 酸性鋼滓の  $\log K$

時期	2°-30'	6°-30'	8°-30'	10°-30'	11°-30'	11°-50'
$\log K$	0.46	0.69	0.60	0.32	0.30	0.48

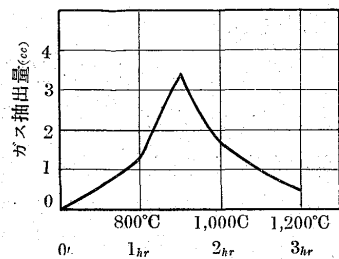
第6表 鹽基性鋼滓の  $\log K$

時期	10°~15'	10°~50'	11°~15'	11°~30'
$\log K$	0.93	0.50	0.21	0.46

<sup>9)</sup> H. Schenck: Ph. Chem. Eisenhüttenprozesse, I, 1932, 162.

鋼滓中のガス測定は常温から次第に加熱昇温せしめて抽出したもので、ガス逸出の最も盛んなのは第5圖の如く 900°C 附近である。従て鋼滓からガスが逸出する時に上記の平衡関係が作られるとすればその恒数は 0.1 内外となるべきであるが前表の計算値はこれより遙に大きいからその影響は少いものと思はれる。

第5圖 鋼滓のガス抽出温度



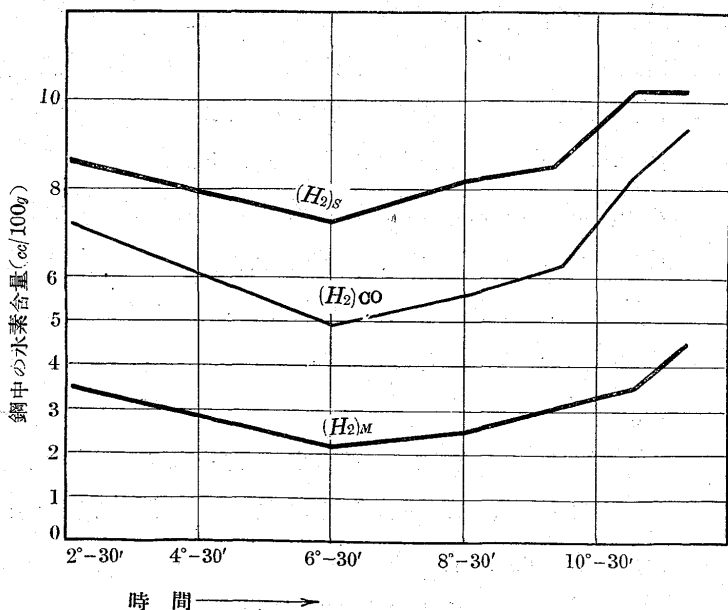
次に鋼滓中のガスが逸出する際に、鋼滓を還元して水を作る虞れがあるので、それを検索する爲に豫め真空抽出を行った鋼滓を、粉碎して 900°C に 1hr H<sub>2</sub> 気流中で加熱還元して水分生成量を測定した結果は第7表の如く比較的少量であつて、かかる低温では鋼滓中の結合 FeO は H<sub>2</sub> 還元を受け難いことが判る。殊に H<sub>2</sub> は他のガスよりも低温で逸出する傾向があつて 800°C 附近で大部分は出してしまふから その H<sub>2</sub> が鋼滓を還元することは困難であらう

第7表 鋼滓の水素還元

	鋼滓組成%				H <sub>2</sub> O生成量%
	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CaO	
出鋼前	62.4	14.9	10.2	9.1	0.14
熔落	51.6	28.7	10.1	6.0	0.39

又第2表の實驗は1溶解に就てのものであるが、その後更に2溶解に就て鋼滓中のガスを測定した結果の一部を示せば第8表の如くである。即ち略同一の溶解法に於ける同

第6圖 酸性平爐に於ける水素浸入能



(H<sub>2</sub>)<sub>M</sub>: 熔鋼の水素含量 (H<sub>2</sub>)<sub>s</sub>: 鋼滓から浸入し得る量  
(H<sub>2</sub>)<sub>CO</sub>: (H<sub>2</sub>)<sub>s</sub> を沸騰作用で補正 ((H<sub>2</sub>)<sub>s</sub>/1+pco)

一時期のガス組成は、何れも類似のもので且 log K も第5及第6表の値と同等である。

以上の計算並に實驗に依り多少の誤差はあらうとも大體に於て熔融状態の鋼滓は H<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O CO 及 CO<sub>2</sub> の4種のガスを含み、相互の間に CO+H<sub>2</sub>O⇌CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> なる化學平衡を保たんとする傾向のあることは明らかである。

第8表 鋼滓中のガス分析例

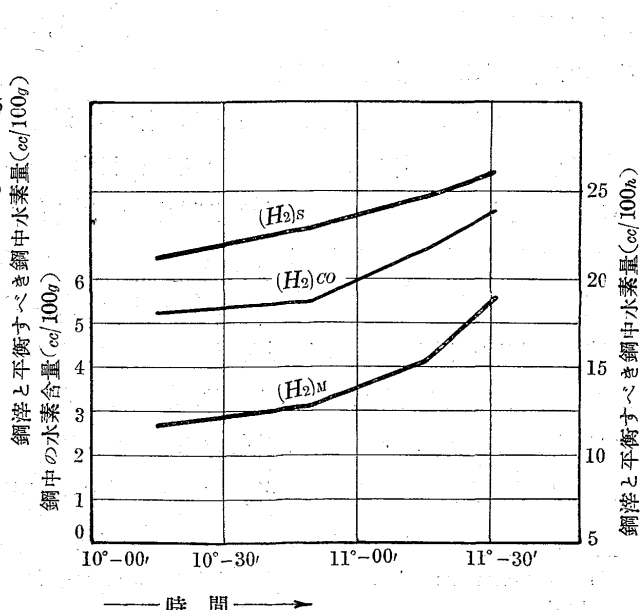
溶解番號	時期	鋼滓中のガス cc/100g				log K
		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
12133	指物前	23.5	4.0	25.4	33.8	0.53
	出鋼前	12.5	5.5	15.2	45.0	0.50
12142	指物前	41.3	4.9	23.0	20.0	0.45
	出鋼前	17.5	8.0	12.8	36.0	0.42

故に爐内ガス中の水分は鋼滓に溶解するのを軽減する爲には、その鋼滓中に CO ガスを多量に含ませることが必要である。而して CO ガスは熔鋼の脱炭反應の結果生成されて鋼滓内へ浸入するものであるから、沸騰作用の行はれてゐる間は鋼滓の水分が減することになる。

2) 鋼滓と熔鋼間に於けるガスの反應 前記の如く鋼滓中の H<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O CO 及 CO<sub>2</sub> が化學平衡を保たんとして存在することは、これ等のものが大部分ガスとして含有されてゐることを示すものである。従て熔鋼面との境界に於てはこれ等の混合ガスが析出して存在するものと考へることが出来る。

熔鋼の上部にこれ等のガスが接觸すれば、そのガス中の (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) の分壓が熔鋼の H<sub>2</sub> 量を支配することになる又熔鋼としてその中に含有する O<sub>2</sub> の多少に依て H<sub>2</sub> 吸収

第7圖 鹼基性平爐に於ける水素浸入能



の程度が相違して来る。これ等の關係は H, Schenck<sup>10)</sup>の行つた計算法に準じて次の如く計算することが出来る。

先づ第2表の熔落時の熔鋼に就て計算するに ( $H_2+H_2O$ ) の分壓は 0.61 である。

$$\sum P' = p_{H_2} + p_{H_2O} = 0.10 + 0.51 = 0.61$$

ガス相に於ける  $H_2$  及  $H_2O$  と熔鋼の酸素との平衡恒數は J. Chipman 等<sup>11)</sup>に依り次の如く測定されてゐる。

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \times [FeO]\%} = 0.88 \div 0.9 (1,600^\circ C)$$

$H_2O$  の一部はこの平衡關係に従つて  $H_2$  に分解するから結局の  $H_2$  分壓は  $FeO=0.041$  (熔落) のとき次の如くなる。

$$K = \frac{\sum P' - p_{H_2O}}{p_{H_2} \times [FeO]} \\ p_{H_2} = \frac{\sum P'}{K \times [FeO] + 1} = 0.59$$

従つて熔鋼中の水素は

$$[H_2] = K_{H_2} \times \sqrt{p_{H_2}} = (275 \times 10^{-8} \times 1,600 - 175.5 \\ \times 10^{-5}) \times \sqrt{0.59} \\ = 0.00204\% = 22.7 \text{ cc}/100g$$

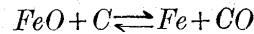
即ち熔落時の熔鋼が鋼滓中のガスと平衡に達する迄處理されたとすれば實に 22.7 cc/100g の  $H_2$  を含有することになる。同様の計算を各時期に就て計算して、熔鋼内の實際の  $H_2$  含量と比較すれば第6圖の  $[H_2]_M$  と  $[H_2]_S$  の如くなる。但適切なる溫度とは言ひ難いが  $8^\circ \sim 30'$  は  $1,630^\circ C$ ,  $10^\circ \sim 00'$  以後は  $1,650^\circ C$  として計算した。

又鹽基性平爐熔解に就て同様の關係を求めたるに第7圖の如き結果となつた。この場合も  $10^\circ \sim 50'$  迄を  $1,600^\circ C$  それ以後を  $1,650^\circ C$  と假定した。

かくの如くにして計算した  $[H_2]_S$  の變化が、熔鋼内の  $H_2$  含量と類似の變化を示してゐることは注目すべき點である。換言すれば熔鋼の  $H_2$  含量は鋼滓中のガスと熔鋼内の  $O_2$  の影響を顯著に受けてゐることを示すものである。

翻つて第6及第7圖の  $[H_2]_M$  と  $[H_2]_S$  とを比較するに大體の變化は一致しても尙その絶對量に於ては著しき相違があると共に變化の状態にも多少の差異がある。従つて實際には  $[H_2]_S$  を満足せしめない條件がある譯で、その主要なる原因は脱炭反應に基く沸騰作用に在ると考へられる。

即ち精鍊過程に於て熔鋼中の炭素は酸素と結合して次式の如く  $CO$  ガスを發生することは衆知の通りである。



$CO$  ガスの過剰は氣泡となつて熔鋼外に逸出して所謂沸騰作用を起すので、鋼滓中のガスは常に  $CO$  ガスの爲に攪亂されることになる。殊に鋼浴に接觸する面上に於ては鋼滓中のガス組成とは著しく相違して  $CO$  が多くなり ( $H_2+H_2O$ ) の分壓が甚しく低下したのものとなつてゐる筈である。

$CO$  の發生は指物期以後となつて分析上に於ては炭素の増加する時期に於ても多少行はれてゐるから、一般に沸騰作用の程度を算出することは至難であるが、鋼滓中の  $CO$  ガス分壓の大小は比較的その程度を良く示してゐるものと觀られる。

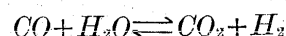
依つて假りに  $[H_2]_S$  を  $(1+p_{CO})$  で除した値即ち  $[H_2]_S / (1+p_{CO}) = [H_2]_{CO}$  を算出するに第6及第7圖に示した  $[H_2]_{CO}$  曲線である。

かくの如き補正も未だ適切では無からうが  $[H_2]_{CO}$  曲線は實際の  $H_2$  含量を示した  $[H_2]_M$  曲線に近付くと共に、その變化の状態も著しく類似したものになつて來た。従つて沸騰作用に就て一層適切なる補正が行はれたとすれば、その結果は實際の水素含量と略一致したものになると思はれる。

3) 浸入機構の要約とその敷衍 以上に依りて熔鋼への水素浸入機構が略明かにされて來た譯であるから茲にそれを約言すると共に更にその説明を敷衍した考察と實驗結果を示してみよう。

先づ熔解以後に於て外部から  $H_2$  が浸入しないとすれば熔鋼中の  $H_2$  は減少する一途を辿るべきであるが、實際には精鍊の後半に於て著しく増加する傾向があつて、その原因を單に造滓劑や附加材料中の  $H_2$  や水分のみに歸せられない點がある。殊に平爐熔解に於て著しい。然るに平爐内の燃焼ガス中には 10% 近い水分を含有してゐて、これが鋼滓中に浸入し得ることは、鋼滓中のガスを實測して多量の水分子が含まれてゐることから容易に推論することが出来る。

而して鋼滓の水分吸収はその中に共存する他のガスの影響を受けるもので、一般には次の4種のガスが略平衡を保たんとする状態に含まれてゐる。



従つて鋼滓の水分吸収を輕減せんとするには、その鋼滓中

<sup>10)</sup> H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenprozesse, II, 1934, 250.

<sup>11)</sup> M. G. Fontana and J. Chipman: Trans. Am. Soc. for Metals, 1936, 313.

に於ける  $CO$  ガスの含有を増せば良いことになり、實際の測定結果に於ても沸騰の盛んなる時期には  $CO$  が増して  $H_2O$  が減少してゐる。

次にかくして鋼滓に含まれてゐるガスの熔鋼に  $H_2$  を附與する能力は、その鋼滓に含まれてゐるガス中の ( $H_2 + H_2O$ ) の分壓に比例し、熔鋼中の  $O_2$  含量に逆比例する。その定量的數量は次式を利用して熔鋼面に於ける水素分壓を算出し、その分壓に相當する  $O_2$  溶解量を計算することにより推定される。

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \times [FeO]}$$

然るに實際の熔鋼面に於ては、脱炭反應の結果發生する  $CO$  ガスの爲に鋼滓中のガスが攪亂稀釋されるから、熔鋼内に實在する  $O_2$  は沸騰程度を表した係数を以て補正したものに近い變化を示すことになる。

以上が  $H_2$  浸入機構を概略に説明したものであるが、結局  $H_2$  の浸入を拒否する主要の因子は沸騰作用に在ることは注目すべき點である。即ち沸騰作用が最も激烈なる時期は  $H_2$  の増加は輕微となるか或は逆に逸出作用の方が勝て却て  $H_2$  含量を減少せしめることが出来る。然るに沸騰作用が微弱になつて來れば、鋼滓の水分吸収量は増大し且熔鋼の  $H_2$  拒否作用も減ずるから、熔鋼内の  $H_2$  含量は稍急激に増大して來る。指物開始以後の鎮靜期に  $H_2$  の増すのはこの理に基く譯である。従て指物開始以後の鎮靜期が過大に長いことは、熔鋼の  $H_2$  量を増大する不利益を來たすものである。酸性平爐熔鋼に就て測定した實例に依れば、一般に鎮靜期の長引いたもの程出鋼前に多量の水素量となりその一例は第9表の如くである。

第9表 鎮靜期の長短に依る水素量

指物開始より出鋼迄の時間(分)	75	89	110	135
指物開始以後に増加した $H_2$ (cc/100g)	0.75	1.05	1.35	1.80

$H_2$  量の最も増加し易いのは最終脱炭劑を加へて熔鋼の鎮靜を十分に良好ならしめた後であつて、第9表の135分の場合には  $H_2$  の増加程度を検する爲に特にこの期間を長引かせて試験したものである。

同様の試験を鹽基性平爐溶解に就て施行したが、この場合は酸性平爐よりも一層  $H_2$  を増加し易く 8.6cc/100g の  $H_2$  を含む熔鋼を作ることが出来た。又熔鋼内に1%前後の  $Si$  を含有せしめた儘、約1.5hr 溶解を續けた特殊溶解の場合には、遂に出鋼後  $H_2$  の爲に吹くものが得られた。この熔鋼に就ては不幸にして  $H_2$  量を測定しなかつたが、

凝固點に於ける固鋼の水素溶解量を越したものと推察される。

以上の如く平爐に於ては爐内ガス中に水分が多く従て鋼滓には多量の水分が存在し、その  $H_2$  浸入能力は豫想以上に大きいから、爐内に於て完全なる鎮靜期を過度に長引かせることは  $H_2$  輕減上から見れば當を得たもので無い。過脱炭を行つた熔鋼の成績が却て悪いと言ふことを屢々聞くが、それは  $O_2$  を過度に低下させた爲の害と言ふよりも、その手段の結果として多量の  $H_2$  を吸藏せしめたのが原因をなしてゐることが多いと考へられる。

尙鹽基性鋼滓は酸性鋼滓よりも熔鋼への  $H_2$  附與の力が強く現れてゐるが、その原因は前者の水分吸収能が大きい爲と觀られる。即ち鹽基性鋼滓中の ( $H_2 + H_2O$ ) の分壓は一般に酸性鋼滓よりも大きくなつてゐる。

## V 結 論

平爐精鍊中に於ける熔鋼  $H_2$  の増減機構を知る爲に、爐内ガス中の水分を真空捕集法で測定すると共に鋼滓中のガスを真空抽出法で分析し、これを熔鋼中の  $H_2$  及  $O_2$  の變化と比較検討を行つた。

その結果爐内燃焼ガス中には5~10%の水分が含有され、これが鋼滓に溶解して熔鋼へ  $H_2$  を浸入させる根源になることが立證された。鋼滓中には稍多量の水分を含む外  $CO$   $CO_2$  及  $H_2$  を含有し相互の間に次の反應平衡を保たんとする傾向がある。



従て沸騰が盛んで  $CO$  ガスの多いときは水分吸収量も輕減される。熔鋼中へ  $H_2$  を附與する能力はこれ等のうち  $H_2 + H_2O$  の分壓の大小に比例し、熔鋼の  $FeO$  含量に逆比例する。この關係から鋼滓中のガスが熔鋼と平衡状態になつた場合の熔鋼  $H_2$  の計算量を計算すれば實際に含まれてゐる  $H_2$  量よりも遙に多いものとなる。然し乍ら實際には沸騰作用で發生する  $CO$  の爲に、熔鋼面に接する鋼滓中のガス組成が稀釋されてゐるから、精鍊の途中に於ける熔鋼  $H_2$  量は沸騰程度を示した係数で補正したものに近くなつてゐる。例へば鋼滓中の  $CO$  の分壓を加味して補正したものは實際の水素量と類似の曲線となりその絶對値が大きいだけである。

故に沸騰作用が微弱となれば、熔鋼中の  $H_2$  量は鋼滓中のガスから計算した量に近づく譯であつて、事實爐内に於

特に長時間熔鋼を鎮靜させれば次第に  $H_2$  含量が増加して来る。従て平爐鋼滓の  $H_2$  附與能力は相當大きなものであるから、熔鋼の  $H_2$  量を軽減するには激烈なる沸騰精鍊を行ふと共に、鎮靜期を過度に長引かせぬことが必要であるし、一層根本的には鋼滓に水分を供給する源となるべき爐内燃焼ガス中の水分を極度に僅少とすることである。

終りに本研究の發表を許可された日本製鋼所に敬意を表すると共に、本研究に對して御懇切なる御指導を賜た俵國一博士、吉川晴十博士及室蘭製作所改良部長黒川慶次郎氏に深甚なる感謝の意を捧げる。又實驗並に装置の工夫等に多大の援助をされた木村熊太郎、金森祥一、岩城尙武及前川敏雄の諸氏に厚く御禮を申上げる。

## 白點に關する研究 (其の1)

# 白點と水素との關係に就て

(日本鐵鋼協會第 17 回講演大會講演昭和十二年四月)

松 山 寛 慈\*  
佐 々 川 清\*  
伊 木 常 世\*

### BEZIEHUNGEN ZWISCHEN WASSERSTOFF UND FLOCKEN IM STAHL.

Kanji Matsuyama. Kiyoshi Sasakawa. Tsur.eyo Iki.,

**SYNOPSIS:**—Die Verfasser sind in der Lage, Flocken in festem Stahl herzustellen, indem Wasserstoff von hoher Temperatur durch das Material geschickt wird. Dasselbe Verfahren kann auch bei geschmolzenem Stahl Anwendung finden.

Nach ihren Erfahrungen ergeben sich folgende Resultate:

- (1) Flocken im Stahl werden entstehen, wenn ein gewisser Betrag an Wasserstoff im Stahl vorhanden ist.
- (2) Für die Bildung der Flocken im Stahl ist nicht nur der Wasserstoff, sondern auch die thermische oder umwandelnde Spannungen von groszem Einfluss.
- (3) Die verschiedene Stahl-Material-Zusammensetzung ist ebenfalls ein wichtiger Faktor für die Bildung der Flocken.

### 目 次

#### 緒 言

#### I 固態の鋼に水素を浸透する實驗

實驗方法 實驗1) 冷却速度の影響 實驗2) 水素浸透温度の影響  
實驗3) 再鍛鍊の影響 實驗4) 再加熱の影響  
實驗5) 粗材の形狀の影響 實驗6) Ar 變態點と白點現出との關係  
實驗7) 成分の影響 實驗結果に對する考察

#### II 熔鋼に水素を導入する實驗

實驗方法 實驗1) 基礎實驗 實驗2) 鍛鍊後の處理の影響  
實驗3) 再熔解實驗 實驗4) キリングの影響  
實驗5) 脱酸劑の影響 實驗6) 鋼塊冷却狀況の影響  
實驗7) 加熱時間の影響 實驗8) 鍛鍊比の影響  
實驗9) 成分の影響 實驗10) 電解鐵による實驗 實驗結果に對する考察

#### III 結 言

#### 緒 言

鋼材の白點は水素によると謂ふ Schenck 及 Musatti

の所謂白點水素説は極めて小規模の又小數の實驗の結果から導かれたものであるが一般に認められ從來の歪力説、不純物説にも勝る有力な原因なりと信ぜらるゝに至た。無論白點は水素のみによるものではないから同時に歪力説をも併せて研究することとした。唯不純物説に就ては實際大鋼塊の製造上にも否定的の事實が多く又説をなすものも僅かに Styri 等數名に過ぎぬから研究としては参考の程度に止めた。

即ち白點の主因が水素にあると謂ふ前提の下に先以て固態及熔態の鋼に水素を浸透して白點を自製する實驗研究を成分と製造とに就て系統的に行た。

本研究の結論が完璧なる白點防止法の決定にあるのは贅言を要しないが熔解作業に於て殆ど完全と思はれる状態でも白點が酸性平爐鋼には現れないのに鹽基性電氣爐鋼では鋼種により往々現出することがあるから其原因は奈邊にあるか、換言すれば平爐(酸性及鹽基性)及電氣爐(酸性及鹽基性)の各々に就て飽くまでも實際製造を基調として本

\* 吳海軍工廠