

鋼 と 水 素 と の 関 係

小林 佐 三 郎*

ON HYDROGEN IN STEEL.

Sasaburo Kobayashi.

SYNOPSIS:—The author studied the vacuum extraction method for the estimation of hydrogen in iron and steel. Utilizing this method, he investigated the variation of the quantity of hydrogen in the course of steel-making operations and the method for the reduction of hydrogen, which are outlined below:—

- (1) It is demonstrated that the vacuum extraction at 800°C is the most suitable for the estimation of hydrogen, and further the sampling method of specimens for the accurate analysis is dealt with in detail.
- (2) The variation of hydrogen and other elements in various stages of steel-melting operations, and the means for the reduction of hydrogen are explained.
- (3) The relation of the hydrogen in steel in the course of melting with that in slag is investigated, and the mechanism of intrusion of the hydrogen is studied.
- (4) Analysing the hydrogen contents in ingots and forged materials, the reduction of hydrogen due to the heat treatment is explained.

〔はしがき〕 鋼と水素との関係と言ふ標題ではあるがその内容は水素の分析法と實際の鋼の中に含まれてゐる水素の量的變化に就て筆者が研究したものを取纏めたものである。従て既に發表済みの部分も多いけれども補助的研究や斷片的のもので未だ發表しないものが尠くないし讀者の便宜の爲にも茲に改めて一括して報告する次第である。この報文を取纏めてからかなりの月日を経過してゐるので書き加へべき事柄や改筆を要する點もあるが取りあへずその儘で發表することにした。

第 1. 緒 論

I 序 言 鐵鋼を酸の中に浸漬すれば發生機の水素を吸収して以前よりも靱性の劣た鐵鋼に變ると言ふことは、既に 1,868~1,887 年頃¹⁾ から知られてゐるし又 Müller²⁾ も 1879 年にベッセマー鋼のガスは CO よりも H₂ の方が多いことを報じてゐるから、鋼と水素との關係に就てはかなり古くから研究されてゐたものである。従て鋼が水素を吸収し得ることは約 60 年も以前から一般に認識されてゐたものと觀られるが、その後行はれた多くの研究は酸漬電氣分解又は水素ガス中で加熱する等の、主として人爲的方法で鐵鋼の中へ水素を吸収せしめる場合であつて製鋼過程で自然に吸収される水素のことに就ては餘り多くのことが知られてゐない。

即ち從來行はれた研究を鐵鋼が水素を吸収する方法に依て大別してみれば次の如く三方面になると觀られる。

その第 1 は鐵鋼が常溫又は 100°C 附近の低い溫度で水素を吸収する場合であつて主として酸に浸漬するか電氣分解を行ふかして發生機の水素と接觸せしむるときに起る吸

收である。この方面の研究は多數の人³⁾ に依て報告されてゐるが特に Körber 及 Ploum⁴⁾ Bardenheuer 及 Ploum⁵⁾ 等は相當に正確なる水素分析法を用ひて酸漬又は電氣分解の際に吸収される水素量を測定し進んでその影響や水素の逸出等を研究してゐる。かやうにして水素を吸収した鐵鋼は一般に硬度が増加し著しく脆いものとなるが、常溫に放置するか或は 100°C 附近に加熱すれば容易に吸収水素を放出して、略元の性質に恢復することも能く知られたことである。

第 2 は鐵鋼を水素氣流中に於て高溫に加熱するとき起る水素吸収であつて、その吸収量に對する研究は Sieverts⁶⁾⁷⁾ を初めとして岩瀬博士⁸⁾ Marten⁹⁾ 岩瀬、福島兩博士¹⁰⁾ 等に依て能く測定されてゐる。又鐵鋼を水素氣流中に於て加熱したときの水素吸収に關する定性的の實驗は Sieverts よりも以前に Heyn¹²⁾ Richards 及 Behn¹³⁾ 等に依ても行はれて居り Heyn は 730°C 以上で加熱して急冷をすれば酸洗ひの場合と同様の脆性を示すことを報じてゐる。

Charpy 及 Bonnerot¹⁴⁾ も分子状態の水素ガスは 350°C 以上で無ければ鐵鋼中に擴散しないことを實驗してゐる

* 日本製鋼所室蘭製作所

が、この温度は Sieverts 等の研究した水素吸収曲線に於て鐵が水素吸収を開始する温度と殆ど一致してゐる。更に常壓又は高壓水素の擴散速度等に就ても Lewkonja 及 Bankloh¹⁵⁾ Bankloh 及 Guthmann¹⁷⁾ 等は有益なる研究を行つてゐる。かくの如く水素ガスが鐵鋼中へ浸入する現象に關しては既に多くのことが知られて居り又吸収された水素が鐵鋼を脆弱にすることも明かにされてゐる⁵⁾ 尙鐵鋼を水素氣流中で加熱すればその變態¹⁸⁾¹⁹⁾や磁性²⁰⁾²¹⁾に對しても影響を與へると言はれてゐる。

第3は通常の製鋼作業中に於て熔鋼又は鋼材が自然に吸収する水素とその變化に關するものである。普通の製鋼法で作られた鋼にも水素が含まれてゐると言ふ事實は既述の Müller²⁾の報告以後更に Müller²²⁾及 Stead²³⁾等に依て古くから確認されてゐたことである。その後多くの人に依り鋼の水素含量やその變化並に吸収の原因等が考究されて來たが、後節に記す如くこの方面の研究は何れも斷片的であると共に定量値にも信頼度が少く且概念的のものも多くて製鋼作業の水素を論ずる基礎資料としては甚だ不充分である。然しながら鋼中に含有されてゐる水素は鋼に種々の重大なる缺陷を與へると言ふ影響方面の研究は最近に至て相續いて報告されて來てゐる。即ち Drescher 及 Schäfer²⁴⁾は鍛鍊直後の鋼材より採取した試験片を。即日に抗張試験を施せばその伸と絞りが著しく劣等であるが數日間放置すれば優良なる成績になることを見出して。その原因を鋼中に含有されてゐた水素の逸出に基くものであると結論し、太田²⁵⁾氏もそれと獨立に肉厚の特殊鋼材より採取した試片には水素を残留することがあつて。その爲に特異の脆性現象を示すが常温に放置するか或は 100°C 附近に加熱して水素を除去すれば靱性も恢復することを報告してゐる又萩原²⁶⁾氏も軟鋼を空氣中に於て加熱して水冷すれば空氣中の水分の爲に水素を吸収して脆性を示すが水分の無い氣中で加熱したものは脆性を示さぬことを見出した。これ等の現象は何れも既述の酸洗ひ脆性及水素氣流中に於て加熱した場合に起る鐵鋼の脆性と類似のものであつて、結局この第3の製鋼過程に於て含有される鋼中の水素並にその變化に關する研究が重要であることを指示されたものと觀てよからう。更に一層注目すべきことは特殊鋼材の重大なる缺點とされてゐる白點に對する水素原因説の擡頭である。即ち Schenck²⁷⁾は高温度に於て水素を吸収した鋼が水素を放出すること無く冷却されたとすれば残留する水素は著しき内壓を生ずるものであつて。假りに 0.001% の水

素とすれば約 400°C に於て鋼の有する抗張力よりも大なる壓力になることを計算し、次で Bennek, Schenck 及 Müller²⁸⁾は白點の成因は鋼中に含有されてゐる水素に因るものであると推論して熔鋼に水素を通じて白點の生成を確めた、白點の水素原因説はこの前後に Houdremont 及 Korschan²⁹⁾ Esser, Eilender 及 Bungeoth³⁰⁾ Musatti 及 Reggiori³¹⁾ Wrazej³²⁾ 等に依て檢證支持せられ又 Diergarten³³⁾ Epstein³⁴⁾ Crsmer³⁵⁾³⁶⁾ Keller も水素を一原因として認めてゐる。本邦に於ても本多博士及廣根氏は鋼中水素の内壓に就て新しい計算法を行ひ³⁸⁾水素は白點生成の一原因なることを認定され³⁹⁾又松山、佐々川兩博士及伊木氏⁴⁰⁾川上、伊丹兩博士及荒木氏⁴¹⁾室井兩氏⁴²⁾等も實驗又は考察に依て水素が白點生成と至大なる關係を有することを報告してゐる(最近太田氏は水素脆性説を擴張して白點との關係を實際的に明確ならしめた、鐵と鋼第 24 年第 11 號 1,005 頁)。

以上に概述せる如く鋼と水素との關係は相當に研究されてゐるが第3の製鋼過程に於て熔鋼又は鋼材が自然に吸収する水素に就ては、その影響方面が最近になつて著しく研究されてゐるに拘らずそれが基礎となるべき吸収並に量的變化の方面は餘り多くの研究が無いのである。しかも實際の製鋼作業に於てはこのことが最も重要な問題であつて從來より學者及實際家に依てそれが闡明を要望されてゐたものである。特に最近になつて鋼の白點及材力と水素との關係が研究されて來たので一層の注目を引いてゐるのであるが、この方面の研究が進まなかつた最大の原因は熔鋼又は鋼材の水素測定が困難であつて今迄良法と認むべきものが無かつた爲である。

II 本研究の目的 前項に記せる如く製鋼過程に於て含有される水素に就て研究することは極めて緊要なことである。依て本研究に於ては先づ熔鋼試料並に水素分析試料の採取法に關して充分なる考究を行ふと共に、その水素分析法を研究して 800°C 眞空抽出法が得られた。従てこれ等の方法を利用して從來能く知られてゐない製鋼過程に於ける鋼中水素の浸入原因並にその量的變化を知り更に進で水素の減少法を考究しようとしたものである。

第 2. 鐵鋼の水素分析方法

I 序言 鐵鋼中のガスを分析する方法は古くから研究されてゐる水素分析もその一部として考究されて來た

ものである。先づ鐵鋼を水又は水銀等の中で錐揉みを行ひ H_2 , N_2 又は CO 等のガスを發生せしめてこれを捕集する機械的方法は Muller²²⁾ Stead²³⁾ Munker⁴³⁾ Herwig⁴⁴⁾ 及 Rapatz⁴⁵⁾ 等に依て行はれたが、この方法は氣泡及切断面に存在したガスは測定されるけれども削粉の内層に含まれてゐたものは測定され難い爲その後一般的には行はれてゐない。

又真空或は窒素氣流中に於て中性の鹽化銅、鹽化銅アンモン、昇汞、沃度又は臭素等の溶液を用ひ、鐵鋼試料を化學的に分解せしめて吸藏ガスを蒐集する方法が Goutal⁴⁶⁾ Vita⁴⁷⁾ Oberhoffer 及 Piwowarsky⁴⁸⁾ 等に依り研究されたが溶液が分解して水素及窒素を出す傾向があつて分析値も一定し難く餘り利用されてゐない。

又鐵鋼試料を酸素氣流中に於て $700\sim 1,100^\circ C$ に加熱して水素を水となし、これを五酸化磷に吸収せしめて重量法で分析する方法は Scott⁴⁹⁾ Gerke 及 Zorotareva⁵⁰⁾ 等に依て行はれてゐるが微量の水素(通常 0.0005% 以下である)に對しては空實驗値の影響が過大となるから確値を得ることが困難である。同様の意味に於て Heyn⁵¹⁾ Rooney 及 Barr⁵²⁾ 等の行つた窒素氣流中に於て加熱抽出する方法も誤差の多いものである。

次に鐵鋼を真空爐内で熔融點以下の温度に加熱してガスを放出せしめこれを捕集して分析しようとする企てが既に 1873 年には Parry⁵³⁾ に依て行はれ、その後 Belloc⁵⁴⁾ Baker⁵⁵⁾ Charpy 及 Bonnerot⁵⁷⁾ Goerens⁵⁸⁾ Allemann 及 Darlington⁵⁹⁾ Ryder⁶⁰⁾ 等もこの真空抽出法に就て實驗してゐる。又 Austen⁶¹⁾ は試料に強電流を通じて熔融點迄加熱する方法をこれに利用してゐる。これ等の方法は鐵鋼のガス分析法に一轉機を齎したものであるが装置及試料採取法等に遺憾の點があつたので分析値に就て一般的結論を得るに至てゐない。

上記の方法は加熱温度を上昇せしむるに従ひ CO , N_2 等のガスが多く抽出されるところから、全ガス量の分析には不充分と考へられた爲その後は専ら真空中で熔融する方法が研究された。その先驅として Wüst⁶²⁾ は鐵鋼材料にアンチモンと錫を加へ約 $800^\circ C$ の磁製管内で酸素ガスを送て酸化熔融せしむることを行つたが、本法では水素分析は出来なかつた。その後 Oberhoffer 及 Beutell⁶³⁾ は同様の合金を用ひて $1,100^\circ C$ の白金電氣爐で真空熔融を行ふと共に同氏等の考案に成るガス捕集装置で抽出ガスを集めその中に $4\sim 40\%$ の水素のあることを報告してゐる。

Reeve⁶⁴⁾ も錫と共に真空熔融を行つたが水素に對しては 0.0002% の誤差があると言てゐる。

補助合金を用ひて低温度で真空熔融をする上記の方法は安定なる酸化物を完全に CO となして抽出することが困難であつた爲一層高温度に於ける熔融法が要望され 1925 年に Jordan 及 Eckman⁶⁵⁾ が高周波電氣爐を用ひて鐵鋼試料を直接熔融することを開始して以來、多くの人に依て高温度真空熔融法が研究されるに至つたのである。従て真空熔融法は鐵鋼の酸素分析を主目的として發達したもので、水素は第二次に考究されてゐたのである。

高温度の真空熔融法は少くも $1,500^\circ C$ 以上に加熱されるから坍塌として使用する黒鉛又は爐體からガスが放出され或は逆に水素の一部を吸収する虞れが多いので正確なる水素分析は甚だ困難である。特に加熱爐として炭素螺旋爐を使用するときは水素分析は殆ど不可能と觀られてゐる。又高温度真空に於ては鐵鋼中の諸金屬特に Mn , Si 等が揮發しこれが冷所に凝集して試料より發生するガスを吸着することも多い。矢島⁶⁶⁾ 氏は高周波爐の場合に就て誤差を軽減する方法を研究して鐵鋼の水素分析を行つてゐるが尙空實驗値として 20 分間に $0.04\sim 0.12cc$ の水素が装置内より集められて來ると言ふから、試料 1g(熔融法で通常採用されてゐる試料採取量)中に $0.5cc$ 以下の水素含量に對しては大きな誤差原因となる筈である。この外 Hessenbruch 及 Oberhoffer⁶⁷⁾ Hessenbruch⁶⁸⁾ Eilender 及 Diergarten⁶⁹⁾ Castro 及 Portevin⁷⁰⁾ 等もこの真空熔融法で水素分析を行つてゐるが、誤差が大きいためその値は正確なものとは觀られない。更に本法は抽出ガスの大部分が CO 又は N_2 であつて H_2 は少量に過ぎないからガス分析上の誤差も大きく響いて來る。

熔融法は上述の如き缺點があつて水素に對しては餘り信頼し得る分析値を與へないので Körber 及 Ploum⁴⁾ は $400^\circ C$ 真空加熱法を研究して、これを酸洗ひに依て吸収された水素の分析に利用し更に Köber 及 Mehovar⁷¹⁾ は通常の鐵鋼に含まれてゐる微量の水素分析にも應用してゐる。Thanheiser⁷²⁾ はこの方法で水化物としての水素が測定されないだらうと述べてゐるが發生ガスは大部分水素のみであると共に空實驗値が極めて少いから、これ等の點は熔融法に比較して勝たものである。

以上に概述せる如く鐵鋼の水素分析に關する文献は多數に報告されてゐるが、未だ満足し得る方法は確立されてゐないものと觀られる。依て筆者は從來の研究結果を考察し

次の諸點に注意を拂て分析法を立案した。

- 1) 鐵鋼中の水素は微量であるから多量の試料を用ひ得る方法であると共に抽出ガスは容量法で分析すること。
- 2) 空實驗値が少く且抽出ガスは水素以外のものをなるべく含まぬこと。
- 3) 鐵鋼の全水素量が測定し得ること。

その結果鐵鋼中の水素分析法として 800°C 真空抽出法が得られ、それに依て全水素が略正確に測定されることが證明された。

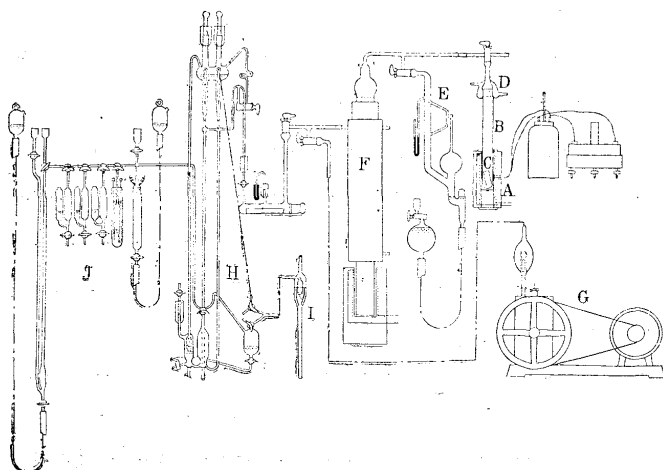
次に問題とすべきことは分析試料の採取法であつて、この點は従來の研究には餘り留意されてゐないが筆者の研究に依れば試料採取法、特にその形狀、切削法及放置時間等の如く普通の化學分析では問題視されない點の相違に依り 100% の誤差を生ずることもあり得るから充分注意すべきことが判明した。これは鐵鋼の水素が甚だ逃げ易いことに原因するものである。更に熔鋼中の水素を分析する場合にはその水素を逃がさぬように試料を汲み取て凝固せしむることも重要な問題であつてこの點に關しても満足し得る方法が得られた。

II 分析装置及分析方法

1) 要 旨 試料を真空中に於て加熱して水素を抽出するものでその加熱温度としては全水素が排出されるに充分なる温度範圍に於てなるべく低いところを選定し約 800°C とした、真空加熱管としては稍太い透明石英管を用ひて多量の試料を扱ひ得ると共に空値を無視し得る程度にした排出されたガスの捕集にはボイテル式の水銀滴下ポンプを用ひ捕集ガスはオルザット微量ガス分析装置に導いて水素を分析する。

2) 装 置 主要装置の概略を示せば第1圖の通りである。

第1圖 水素分析装置



第1圖に於て A は約 1,000°C 迄加熱し得るニクロム線捲抵抗爐で可動式である。B は約 200g 迄の試料を入れ得る内徑約 30mm 長さ約 320mm の透明石英管で、その頭部 D は水を通して冷却してゐる。E はマクレオード真空計で F は鐵製四段式水銀擴散ポンプである(擴散ポンプは必ずしも四段式で無くも水素分析には差支へない)。H はボイテル式の水銀滴下ポンプで分析開始前は装置内の完全排氣に使用し、分析開始後は排出ガスを捕集する爲に使用する(この装置は初め海軍技術研究所依信次博士の御配慮で入手したものでその操作法に就ても御教示を受けたのである。茲に厚く御禮を申上げる)。J はオルザット微量ガス分析装置で H_2 の外 CO , CO_2 , CH_4 及 H_2 等も分析が出来る。尚各装置の連結には總て硝子管を用ひコックは摺合せ良好なる稍大型のものを使用した。

3) 分析操作 石英管 B 内に試料を入れて D に連結し、加熱爐を外したるまま常温にて水銀擴散ポンプ F と廻轉ポンプ G に依りて管内の空氣を排除しその壓力を 0.001 mm 以下にする。次に廻轉ポンプを休止して石英管及水銀擴散ポンプを水銀滴下ポンプ H と連結し、その操作に依りて装置内の壓力が 0.0001 mm 以下となりガスが殆ど滴下ポンプに集てこない程度とする。

次に滴下ポンプに捕集されたる空氣を排除して後、豫め 800°C 直上の温度迄加熱せる爐を移動して試料を入れた石英管を加熱する。石英管及試料は暫時にして約 800°C に加熱されて試料よりのガス發生が盛となるので、絶ず水銀擴散ポンプと滴下ポンプを働かせて發生ガスを捕集する。徑 30mm 以内の試料に於ては 30 分~1 時間で大部分の水素は捕集されるが、水素の抽出を完全ならしむる爲にその後更に約 30 分繼續して後、捕集ガスをオルザット微量ガス分析装置に導く。

微量ガス分析装置に移したる捕集ガスは、その容積を測定したる後略等量の電解酸素を混じて燃焼管に移し爆發燃焼せしめて容積の減少を求め、更に苛性カリを入れたる吸收瓶に導いて CO の燃焼に依て生じたる CO_2 ガスを測定する。燃焼前の混合ガスの容積を a cc とし燃焼後の容積を b cc 及 CO_2 の生成量を c cc とすれば水素含量は次式で計算する。

$$a - b - \frac{c}{2} \times \frac{2}{3} \times \frac{100}{\text{試料}(g)} = \text{水素量}(cc/100g)$$

但し水素量は温度並に壓力の補正を施す必要がある。又捕集ガスは H_2 が大部分で少量の CO を含むのが普通で

あるが、この外に CO_2 及 CH_4 を含むときは燃焼前に豫め苛性カリ液を入れたる吸収瓶で CO_2 を吸収せしめ、更に鹽化第一銅アンモンを入れたる吸収瓶で CO を能く除去したる後に H_2 と CH_4 を爆發燃焼せしむる必要がある。

4) 試料採取法 試料採取法に關することは後節に述べるが、茲には便宜上その研究結果に基く實際的方法を記すことにする。先づ一般的の注意として分析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。本装置に於ては 200g 迄は容易に分析されるが通常は 40~100g の角鑄試片を用ひることにした。又試験體の表面は常にその内部よりも水素含量が減少してゐるから試験の目的を考慮して試片採取位置を能く考慮する必要がある。又鐵鋼中の水素は常溫でも擴散逸出する傾向があつて、表面積を大きくしたり或は溫度を $50^\circ C$ 以上に上昇せしむれば特にその影響が顯著となるから、試片切削に際しては常に石鹼水又は水を注いで良く冷却しながら行ふことが肝要である。削粉試料は絶対に用ひられない。切出した試片は水に浸しながら軽く研磨して表面の赤錆等を除去、次でアルコール、ベンゼン及エーテルの順に浸して洗滌したる後直に $60\sim 90^\circ C$ の空氣浴槽中に入れてエーテル等を揮散せしめ、デシケーター中に保存して少くも 1 時間以内に分析に供するのである。空氣浴槽内に入れて稍長く置くと試片が加熱されて水素が逸出するから長くも 2 分間以内に出取りさなければならぬ。

これを要するに鐵鋼の水素分析試料の採取は極めて細心の注意を要するもので、酸素分析試料と同一視して行ふことは全然出来ないものである。

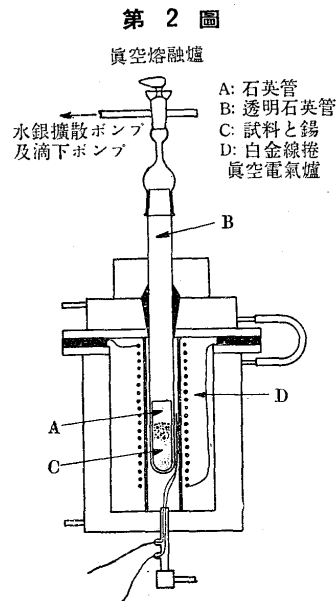
III 分析方法の檢索

1) 要 旨 水素と金屬とは一般に安定な化合物を作り難いが高溫度に於ては特に不安定となり、熔融状態では單に溶解してゐるに過ぎないものと考へられる。従て眞空熔融を行へば全部の水素が放出されると信ぜられてゐる。然るに從來の眞空熔融法は誤差が多いので、比較的誤差の少ない熔融法を考へてそれと $800^\circ C$ 眞空抽出法とを比較した。又加熱に依る水素ガス抽出曲線及その他の實驗を行ふと共に理論的考察を行った結果、一般の鐵鋼に對しては $800^\circ C$ 眞空抽出法が最も妥當なることが判たのである。

2) 實 驗 眞空熔融法の最大の缺點は空實驗値が大きいことその原因はガスを含み易い耐火材料を使用する點にある。而して $1,500^\circ C$ 以上の溫度に使用しても空實驗値に影響しないやうな耐火材料を見出すことは今のとこ

ろ不可能であるが $1,150^\circ C$ 以下ならば透明石英管を使用すれば略その目的を達することが出来る。その爲には Oberhoffer 及 Beutell⁶³⁾ 並に Reeve⁶⁴⁾ が行たように錫又は錫とアンチモンとの合金を加へて低溫度で熔融することが必要である。然るに同氏等は試料用坩堝に多孔質のマグネシヤその他の耐火材料を使用し且試料採取量も僅少であるから普通の熔融法と同じく過大なる誤差を生じたのである。

筆者は試料を 1.5 倍の錫と共に透明石英管に入れて加熱熔融する方法を採用し、これを鐵製四段式水銀擴散ポンプ



及水銀滴下ポンプと連結して分析する方法を採用してその空實驗値を僅少にすることが出来た。その熔融爐は第 2 圖の如きものである。

その分析操作は次の通りである。即ち試料を入れる爲の小型の透明石英管 A の中に純良なる錫 20~40g を入れて、これを大型の透明石英管 B の中に挿入し常溫にて良く排氣したる後白金線捲

の眞空加熱爐 D を以て約 $1,000^\circ C$ 迄加熱し、その間擴散ポンプと廻轉ポンプを働かせながらその溫度に約 1 時間保つて完全に錫中のガスを排除する。次に爐を常溫迄冷却して石英管内の錫の上に分析試料 20~40g を入れて前記と同様に眞空となしたる後なるべく速に溫度を上げて約 $1,200^\circ C$ に達せしめ、その溫度に約 30 分保持して試料の熔融とガス放出を完全ならしめて冷却する。試料を入れて加熱を開始してから冷却する迄に捕集されたガスはオルザット微量ガス分析装置で分析する。

本法に依る空實驗値は全操作時間を通じて $0.1cc$ 以下であるから $800^\circ C$ 抽出法に依る空値に比しては多少劣るが一般の熔融法に比較すればかなり良好である。但し $800^\circ C$ 抽出法に比して試料採取量が少いことと、試料中の酸素及窒素が大部分ガスとなって發生するからガス分析上の誤差を導き易いことの爲に、分析値の偏差は一般に熔融法の方が大きい。兩者の分析方法で Ni-Cr 鋼 (CO 3% Ni 3.3% Cr 8.0%) より採取した熔鋼試料及鋼塊試料に就て比

較分析を行た成績は第1表の通りで、兩法共大體に於て一致した分析値が得られた。

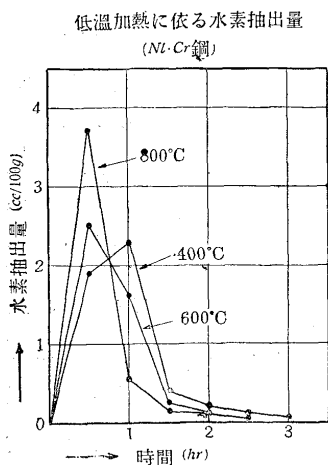
第1表 熔融法と抽出法との比較分析

試料	分析法	水素分析値 cc/100g	
熔鋼試料	熔融法 (1,200°C)	4.95	
	抽出法 (800°C)	5.15	
鋼塊試料	熔融法 (1,200°C)	4.10	4.35
	抽出法 (800°C)	4.70	4.56

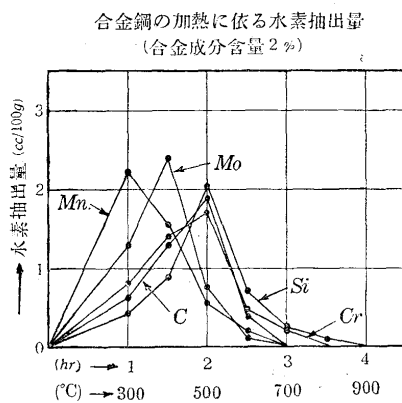
即ち第1表の成績に依れば 800°C 真空抽出法で全部の水素が測定されて熔融法と同一の分析値になることが判た。而して 800°C 抽出法は空試験値が殆ど零に近く且試料採取量も多くて分析精度が高いから實用法としてはこの方が便利である。

800°C 抽出法で全水素が測定されると言ふ事實は、結局鋼中の水素が真空加熱で容易に擴散逸出することを示すものであつて Körber 及 Ploum⁴⁾ は一層低温の 400°C で行てゐる。依て 800°C 以下で分析可能なりや否やを試験する爲に Ni・Cr 鋼 (C 0.3% Ni 3.3% Cr 0.8%) を夫々 400, 600 及 800°C で真空加熱を行て各時間毎に捕集される水素量を試験して第3圖の如き結果が得られた。

第3圖



第4圖



第3圖に依れば 400°C の如き低温に於ても抽出時間を延長すれば全部の水素が分析される様に見られる。然るに 400°C 抽出を約3時間施行して殆どガスの發生が止んだ試料を更に 800°C 及 900°C に加熱して分析した結果を示せば第2表の通りである。

第2表 400°C 抽出にて殘存する水素量 (Ni・Cr 鋼試料)

試料	400°C × 3 hr cc		800°C × 1 hr cc		920°C × 1 hr cc	
	H ₂	CH ₄	H ₂	CO	H ₂	CO
A (56g)	2.30	0.25	0.15	0.10	0.05	0.15
B (88g)	3.26	0.39	0.25	0.20	0.05	0.20

即ち比較的少量ではあるが 400°C 加熱のみでは抽出され難い水素があつてそれが 800°C になれば抽出されてゐる。

又 800°C で抽出した試料は既に第1表で示されたと同様に 900°C 以上にしても殆ど水素は發生しないで主として CO のみとなる。50g 以上の試料に對する水素量として 0.05 cc と言ふ値は分析誤差と見做し得るが 0.1 cc 以上となれば分析誤差とは見做し難いし又鍛鋼材の如く鋼中の水素が 1.0 cc/100g 以下に減少しその少量の水素が問題となつてゐる今日に於ては 0.15~0.25 cc の水素は看過することが出来ない誤差である。従て Ni・Cr 鋼に於ては 800°C 抽出を行はなければ全水素量は分析され難いものと言ひ得る。而して 900°C 以上にすれば CO の發生が多くなって分析誤差を生じ易いのみで水素分析には却て不適當である。

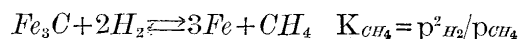
同様の實驗を炭素鋼及 Ni 鋼に就て行た結果に依れば、これ等の鋼種に對しては 400~600°C の真空抽出で殆ど全部の水素が分析されるものと觀られた。従て Körber 等が軟鋼の酸漬に依て吸收された水素を 400°C で抽出したのは至當と認められるがこれを一般の鐵鋼に應用することは無理である。

合金元素を加へた鋼には 400°C の如き低温加熱では全

水素が定量され難いものも多いと思はれるので、特殊元素を夫々約2% 加へた數種の鋼試料に就て昇温と共に抽出されるガス量を測定して水素析出の難易を試験した一例を示せば第4圖の通りである。

第4圖に依れば Mn, Mo 鋼等は水素の抽出が比較的容易であるが Si 鋼の如きは低温抽出が困難であることが判る。然るに 800°C 以上の温度となれば水素は抽出されないから、初からその温度に加熱する 800°C 抽出法に依ればこれ等の特殊鋼に對しても全水素が分析されるものと觀られる。

次の鋼中の水素が CH₄ となつて發生することを出來得る限り防止することが必要である。元來水素は炭化鐵と次式の如く反應して CH₄ を作る性質がある。



その反應恒數として次式が與へられてゐる⁷⁾。

$$\log K_{CH_4} = -7,990/T + 8.75$$

K _{CH₄} の値	427°C	627°C	720°C	800°C
	2.2 × 10 ⁻³	0.74	5.0	20.5

従て 800°C 以上になれば CH₄ の生成は殆ど起らぬことになる。然しながら實際の分析に際しては鋼中の炭素量

を増すに従ひ少量の CH_4 が含まれて来るが、それは試料が $800^\circ C$ に加熱される迄の低い温度のところで生ずるものである。この CH_4 生成を軽減する爲には加熱爐を豫め $900^\circ C$ 以上に加熱して置いて試料が急速に加熱するやうに行へば良い。かくすれば第3表に例示する如く低炭素鋼では殆ど CH_4 の生成されることが無いのでガス分析の操作を簡略にし誤差も減ずることが出来る。尙 PH_3 及 H_2S 等も $800^\circ C$ 抽出に於ては通常生成されてゐない。

第3表 抽出ガスの成分(試料 Ni 鋼)

	試料採取量 g	ガス発生 量 cc	ガス成分(cc中)			
			H_2	CO	CH_4	N_2
1.3% C	65	3.35	2.30	0.80	0.15	0.10
0.3% C	70	3.30	3.10	0.15	(0.05)	—

3) 考 察 前項の實驗に基き鐵鋼中の水素は $400^\circ C$ 抽出で大部分は定量されるが特殊鋼には一般に $800^\circ C$ 眞空抽出が必要で又この温度が種々の點から妥當であることも判明した。従て一般の鐵鋼試料は $800\sim 900^\circ C$ に加熱して眞空抽出を行へば全水素が分析されることになったがこの實驗的結論を更に理論的に考察してみた。

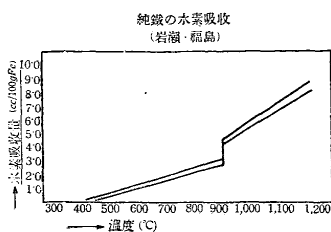
扱一般に金屬がガス吸収をするときの飽和吸収量 $C_{(gas)}$ は、所謂 Sieverts law と呼ばれる次式の法則に従ふことは能く知られる。

$$C_{(gas)} = K\sqrt{p}$$

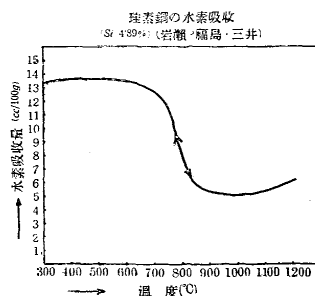
茲に K は恒數 p はそのときのガス壓である。

従て鐵鋼が上式に示されるやうな簡單なる關係で水素を吸収する場合には高度の眞空状態にしてガス壓を實際に零にすれば上式の $\sqrt{p}=0$ となり、従て吸収量 $C_{(gas)}$ も零となるから全部の水素が放出されることになる。故に常温附近の低温度に於ても水素の眞空抽出は可能となるのであるが、實際には水素の擴散が比較的容易に行はれる温度迄加熱しなければならぬ。岩瀬及福島兩博士¹⁰⁾の研究に依れば純鐵の水素吸収曲線は第5圖の通りであつて、ガス壓が1氣壓状態に於ても $400^\circ C$ 附近の鋼中水素は殆ど零になつてゐる。即ち純鐵の場合は $400^\circ C$ 附近に加熱して置け

第5圖



第6圖



ば鋼中に吸収されてゐた水素は全部放出されるものであつて、かかる温度で眞空抽出を行へば容易に全水素が測定されることになる。

然るに特殊鋼に於ては低温度に於て比較的安定な水化物を作る傾向があるからその吸収曲線も稍複雑になり、例へば岩瀬福島及三井⁷⁾の三氏は 4.89% の Si 鋼に水素を完全に飽和せしめた場合の吸収曲線として第6圖の如き結果を與へてゐる。

かくの如き場合の鋼中水素は低温に於て安定なる或種の水化物を作るものと考へるのが妥當であらう。その水化物の形を假に MH_2 とすれば、その一部は $MH_2 \rightleftharpoons M + H_2$ の如く熱解離を起しその解離壓 P はネルンストの熱定理から次式の如く導かれる。

$$\log P = -Q/4.57T + 1.75 \log T + C$$

但し Q は水化物の生成熱、 T は絶対温度、 C は恒數を表す。

上式に依れば水化物の生成熱が大きい程その解離が困難となるものであるが従來知られてゐる水化物の生成熱は一般に小さい⁷⁾から温度を上昇すれば比較的容易に解離する筈である。第6圖の Si 鋼の場合に於ても $700\sim 800^\circ C$ の範圍では相當に著しい解離を示してゐる爲に、これ等の温度以上で眞空抽出を行へば容易に全水化物が解離してその水素を定量することが出来る譯である。換言すれば1氣壓の下に於ても水化物の解離が著しく行はれるやうな不安定の温度で眞空抽出を行へば良いことになる。

然るに第6圖に於て $700^\circ C$ 以下になれば外壓1氣壓のときに殆ど水化物の分解を起してゐない。この場合も分解壓が零になつた譯でないから高度眞空に保てば時間の経過と共に大部分の水素は抽出されるかも知れぬが、全部の水素が測定されるのは困難となる。特殊元素を含んだ鐵の水素吸収は第6圖と同様の曲線を示すものが相當多い故¹¹⁾一般の鋼又は特殊鋼は $800^\circ C$ 眞空抽出を行ふことが必要である。前項第4圖に於て Si, Cr 等を含む鋼は他の場合に比して水素の抽出が困難であつたのは以上の理由に基くものであらう。

4) 括 約 鐵鋼試料を $800^\circ C$ 直上附近に眞空加熱して水素を分析する方法は、それ以下の温度よりも迅速に且完全に水素が定量され易い。又 $800^\circ C$ 抽出を行た後はそれ以上の温度にしても殆ど水素を發生しないし熔融法と比較しても同等の水素量が得られる。熔融法は空實驗値が大きくガス分析上の誤差も生じ易い。

一方各種鐵鋼の水素吸収曲線から推論しても、純鐵の如きは 400°C 附近の低温抽出で差支へないが一般の鋼や特殊鋼になれば 800°C 以上に加熱することが必要である。800°C よりも更に高温に加熱するときは CO ガスの發生が多くなって分析誤差を生じ易いから 800~900°C の範圍で真空抽出する方法が鐵鋼の水素分析方法として最も適當である。

IV 分析試料の採取方法に関する實驗

1) 要 旨 後節に示す如く鋼中の水素は甚だ逃げ易いものであるから、試料採取方法又はその時期は相當問題となるべきである。然るに從來の文献に於てはこの點の重要性を明示したものが無く漫然と削粉或は小試片等を試料に用ひその切削方法等も考慮されてゐない場合が多い。依て筆者は供試體よりの試料作製方法に就て實驗を行ひその重要性を認識すると共に實際に施行すべき方法を求めたのである。

2) 實 驗 鐵鋼中の水素が温度を上昇せしむるに従ひ容易に擴散逸出するものならば、供試體から試片を切り出す場合にも切削に依る發熱を防止する必要がある。その點を確かめる爲に先づ Ni·Cr 鋼塊 (C 0.3% Ni 3.3% Cr 0.8%) の内層に於て水素含量の略同一の位置から、冷却水を注いで切り出した角鑄試片と冷却せず切り出した試片とに就て水素分析値を比較するに第 4 表の如き結果となった。

第 4 表 切削に冷却水使用の有無に依る分析値相違

冷却方法	試片重量 g	水素分析値 cc/100g
水を注いで切断	68	4.82
	82	4.95
水を注がずに切断	75	3.75
	76	4.35

即ち第 4 表の示す如く試料切断の際に冷却水を注がないで行へばその爲に試片が加熱されて切断面から多量の水素が逸出して行くことが明かである。その逸出量は水素含量の 10% 以上に及ぶから分析誤差として看過することが出来ない。この傾向は試片が小さくなって重量に比して表面積 (即ち切断面積) を増すに従ひ益々顯著になることは第 5 表に示す通りである。

第 5 表 試料採取法に依る分析値相違

試料形状	切削の際の冷却	水素分析値 cc/100g
角鑄 (20×20×25mm)	水冷却を行ふ	5.38
丸棒 (15×20mm)	冷却せず	4.75
" (10×20mm)	"	3.88
" (5×20mm)	"	3.05
削粉	"	1.90

故に從來の真空熔融法に採用されてゐる如き 5~10mm の丸棒試片を、水冷却を行はずに切削を行たすれば水素含量の約半分は逃れ去るし更に削粉に至れば 60% 以上の水素が逸出してゐるのである。従て試料を切削するときには充分なる冷却法を講ずることが緊要である。

次に常温又は 50°C 附近の温度に保持したときに水素がどの程度に逸出するかを試験した結果を示せば第 6 表の如くである。但し鋼種は Ni·Cr 鋼 (C 0.3%, Ni 3%, Cr 1%) で、鋼塊試料の場合の切削には水冷却を行ひ真空管内に保持して時間の経過と共に排出される水素量を測定したものである。又鍛材試料は豫め約 1,000°C の水素氣流中に加熱して特に水素を吸収せしめたものである。

第 6 表 低温に於ける水素の逸出量

試料	表面積 cm ²	時間 hr	常温(約 22°C)逸出量		50°C 逸出量	
			水素量 cc/100g	含量に對する %	水素量 cc/100g	含量に對する %
鋼塊試料 (約 60g)	約 23	1	0.03 以下	1 以下	0.075	2.3
		3	0.05	1.8	0.17	5
		5	0.10	3	0.25	8
		9	0.15	5	0.50	15
鍛材試料 (約 60g)	約 23	1	0.13	2.5	0.25	4.7
		2	0.20	4	0.50	9.5
		4	0.40	8	0.80	15
		7	0.80	16	1.29	24

即ち第 6 表の成績に依れば約 20°C の常温に於ても時間の経過と共に水素が逃れ去り鍛材試料の場合では約 4 時間で 8% の水素が逸出する。従て一般に試料作製後 2 時間以内に分析を施行することが必要である。又試片が約 50°C に加熱されてゐるときは一層水素の逸出は盛んで、鋼塊試料に於ては 3 時間で約 5% 鍛材では 2 時間で約 10% の水素が逃れ去ることが判る。

以上の如く鋼中の水素は常温に於ても逸出することが判明したから試片の表面積を増せば一層その影響が著しいものと考へられる。依て薄板の試片を作てその表面積を大とし常温に於ける水素逸出量を測定して第 7 表の如き結果が得られた。但し試料は Ni·Cr 鋼塊から採取したものである。

第 7 表 常温に於ける水素の逸出(表面積 72cm²)

時間 hr	水素逸出量 (27°C) cc/100g	含量に對する %
1	0.39	8.7
3	0.91	20.4
9	2.65	59.4

即ち試料表面積を増すときは僅か 1 時間に約 9% の水素が逃れ去り 9 時間後には約 60% が逸出するに至る。従て表面積を更に増して削粉の如きものにすれば短時間の間に大部分の水素は逸出するものと觀られる。

3) 括約 鋼の水素分析試料を供試體より切り出す場合には特に入念の水冷却を施して切削に依る發熱を防止することが肝要である。又試片の表面積をなるべく小さくすると共に試片作製後は速に分析を施行しなければならぬ。要するに鋼中の水素は極めて逸出し易いから試料の作製に關しては深甚なる注意を要するものである。

V 熔鋼試料の採取法

1) 要旨 精鍊過程に於ける熔鋼には多量の酸素を含有するから凝固に際して CO ガスを發生して所謂吹くと言ふ現象を起すと共に凝固せる鋼塊に氣泡を作り易いことは常に經驗されることである。従て熔鋼中の水素も CO ガスと共に逸出したり或は氣泡中に析出して逃れ去るから熔鋼中の水素を正確に測定することは甚だ困難なものと考へられてゐた。熔鋼の水素分析試料が正確に採取されない間は製鋼過程に於ける水素を調査することは殆ど不可能であるから、筆者は特にその方法を考究して略満足し得るものが得られた。

2) 熔鋼試料の常用採取方法 強制脱酸剤を加へる前の熔鋼は凝固に際してガスを吹いたり或は凝固鋼塊に氣泡を發生する場合が多い。かかる鋼塊より試料を採取して水素を分析しても眞の熔鋼水素量は求められないから熔鋼試料採取の第一の問題は凝固の際に吹かせないことである。而して熔鋼が吹く原因の大部分は CO ガスの發生に基くものであるからこの CO ガス發生を防止すれば良いことになる。小型のケースに鑄込んで特に急冷しても氣泡發生を防止することは不可能であつて、結局強脱酸剤を加へて熔鋼の FeO 又は CO 等を安定なる酸化物に變へることに依て成功した。

次は汲出した熔鋼が常溫に冷却する迄の間に擴散作用で逸出する水素も多い筈であつてその誤差を防止することも必要である。それに對しては試料鋼塊の水素分布を調べた結果特定の大きさの鋼塊を作てその内部から切り出すことに依り良値が得られた。

イ) 實驗 熔鋼の酸素を安定なる化合物に變へるには Si, Al, Ca, Ti その他の強脱酸剤を加へれば良いが Al は最も水素ガスの少いものが得られ易く且その少量で目的を達することが出来る。依て熔鋼を汲出して後直に Al 棒で攪拌して $0.5 \sim 1\%$ を附加しこれを鑄型に鑄入することにした。

次にかくして鎮靜せしめた熔鋼を徑約 $25mm$ 高さ約 $70mm$ の銅製ケースに鑄入し、凝固後直に水冷したる小鋼

塊 ($CO \cdot 25\%$ の低炭素鋼) 數箇に就て水素逸出の程度を試験したる結果は第 8 表に示す如くである。但し何れも鋼塊の底部に於て $7mm$ 頂部に於て $30mm$ を切り捨てて上下の影響を除いた。又切削の際は特に能く水冷却を行った。

第 8 表 急冷小型鋼塊の水素分析値

鋼塊表皮の切捨量 mm	水素分析値 cc/100g	
	實驗その 1	實驗その 2
切捨てず	2.30	3.15
1	2.70	3.68
2	2.95	3.75
3	2.90	3.95
4	3.00	3.90

即ち凝固を速に行はせたる後水中に投入して急冷しても表面から $1 \sim 2mm$ 迄の水素は逸出する傾向がある。同様の實驗を空冷鋼塊に就て行た結果に依れば表面より $3 \sim 5mm$ 迄は水素が逸出してゐる。従て水冷鋼塊の場合には表面より約 $3mm$ の内部より切り出し、空冷鋼塊の場合には約 $5mm$ の内部より切り出して分析すれば水素逸出の影響を免れ得るものと觀られる。この方法で同一熔鋼に就て分析を行た成績は第 9 表の通りで能く一致した分析値が得られた。

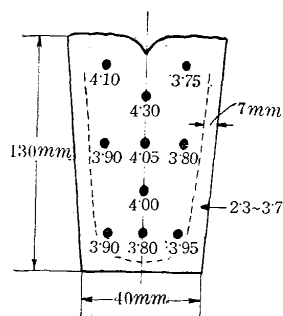
第 9 表 小鋼塊に依る同一熔鋼の水素分析値
水素分析値 cc/100g

水冷鋼塊	3.85	3.80	3.70	3.85
空冷鋼塊	3.70	3.50	3.80	3.65

然るに高炭素鋼又は特殊鋼の場合にはかくの如き小鋼塊を水冷したり或は空冷すると焼入硬化を起して試料切断が困難である。従て著しい硬化を起さぬ方法で試料を採取することが望ましいがその手段は徐冷するの外は無い。然るに餘り徐冷すると鋼塊内部の水素が逃れ去るし又その影響を防がんとして大型鋼塊を採取すれば水素が偏析する虞れがある。種々の檢索實驗を行た結果空冷の爲に著しい硬化を起さず且水素の偏析も輕微なるものとして、徑 $40 \sim 50$

mm 高さ $100 \sim 130mm$ の鐵製ケースを用ひることにした。熔鋼試料をこれに鑄込んで凝固せしめた後鋼塊を抜き取て空氣中に放冷し、硬化を起さぬ程度の溫度に降下したるとき水中に投じて急冷するのである。その水素分布を調べた結果は第 7 圖の通りである。

第 7 圖 小鋼塊の水素分布 (cc/100g)



即ち鋼塊の底部より $10 \sim 60mm$ の範圍に於て表面より

7mm 以上の内部から採取すれば一定の結果になることが判る。この方法と前記の小鋼塊に依る急冷法とを低炭素の熔鋼に就て比較した成績は第 10 表の通りで兩法共一定した良値の得られることが知れた。但し上記の方法を中型鋼塊法と假に稱することにした。

第 10 表 小型鋼塊法と中型鋼塊法との比較

試料採取時期	水素分析値 cc/100 g	
	小型鋼塊法	中型鋼塊法
差物前	2.80	2.85
	2.75	2.85
	2.90	2.90
出鋼前	3.95	4.15
	4.10	4.00
	4.15	4.05

ロ) 常用採取法 前記の實驗を基礎として一般に常用して好都合の方法として中型鋼塊の空冷法を採用した。その要領は次の通りである。先づ試料採取前に爐内の鋼浴を良く攪拌したる後約 1.5 kg を汲み得る鐵製匙を以て熔鋼試料を汲出し、鋼滓を除いて直にアルミニウム棒で攪拌しながら熔鋼に對して約 1% の Al を熔かし入れ、鐵製鑄型に鑄込んで直徑約 40 mm 高さ 100~130 mm の鋼塊を作る。熔鋼を汲み取る鐵製匙は豫め良く加熱して水分等を除去し又アルミニウム棒は水素を含有しないものを使用する必要がある。熔鋼が凝固するを待つて鑄型より抜き取って空冷し焼入硬化を起さぬ程度に冷却したるとき水中に投じて急冷する。

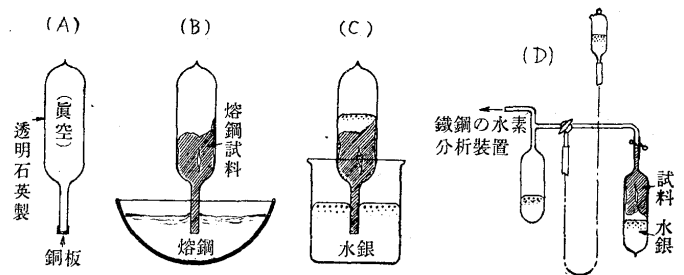
分析試料はその鋼塊の底部より 10~60 mm の範圍で各表面より 10 mm 以上の内部に相當する位置から中心線に沿ふて切り出す。但し試料切削中は常に石鹼水又は水を注いで試片が加熱されないやうにする。次に試片の表面に赤錆等を生じたるときは水で浸しながら軽く研磨してそれを除きアルコール、ベンゼン及エーテル又はアセトンの順に浸して洗滌したる後直に 60~90°C 空氣浴槽中に入れてエーテル又はアセトンを揮散せしめ、デシケーター中に保存して 1 時間以内に水素分析を施行する。尙鋼中の Al を分析して熔鋼に對する水素量を補正すべきであるが、分析誤差範圍内の補正值であるから一般には殆どその必要は無い又熔鋼が吹く原因は酸素のみとは限られないで水素及窒素等による場合も實際にある。かかる場合は次に示す真空採取法に依るのである。

3) 熔鋼試料の真空採取方法 熔鋼を鑄型に注入してからその上部を真空にして熔鋼が凝固する際に發生するガスを測定した例は後節に記す如く數種の文献に示されてゐる。又爐内の熔鋼を特別の真空容器に汲み入れて發生ガスを

を集める方法も、既に Wüster 及 Piwowarsky⁷⁶⁾ に依て行はれてゐるが熔鋼中の全ガス量は測定され難い方法である。最近 Hare, Peterson 及 Soler⁷⁷⁾ は特別の鐵製真空容器に熔鋼を吸引して採取すると共に CO 及 H₂ を抽出せしめて分析する方法を發表してゐるが、これも採取した鋼の中にガスを殘存する虞れがあつてその全試料を分析することは困難であるから完全なる試料採取法とは認められない。筆者は Hare 等と同一主旨ではあるがそれよりも進んだ方法で熔鋼試料の完全なる採取法を考案した。又筆者の方法は Hare 等の方法が發表される以前から行つてゐたもので、熔鋼の外各種の熔融合金に含まれるガスを測定する方法として甚だ便利なるものである。茲にはその方法及それを利用して水素分析に於ける前項の常用採取方法を檢索したる結果のみを記すことにする。

イ) 熔鋼試料の真空採取法の説明 試料採取用の真空容器は第 8 圖 A に示す如く透明石英製であつて、その先端に銅の薄片を半田付けしたる後他端を真空ポンプに接続し高度の真空になして熔封したものである。石英管の先端は豫め眼鏡を作り更に銅メッキを行つて後に半田付けを施した。これ等の手段は巧妙に行ふ必要がある。又鹽化亞鉛等の溶液は石英管の外面に僅か使用するだけである。

第 8 圖 熔鋼試料の真空採取法



次に熔鋼試料の採取は第 8 圖の B の如く行ふ。

即ち熔鋼を鐵製匙にて汲み出して鋼滓を除くと同時に豫め適當の保持器に挟みたる真空容器の先端を熔鋼内に挿入すれば銅の薄片は直に熔融して熔鋼が吸引されて容器の中に突入する、數秒の後に容器を引き上げて手早く水銀を入れたる磁製のビーカー中に入れ、容器先端部の熔鋼を急冷して凝固せしめる (第 8 圖 C)。熔鋼の採取中その後の冷却中に容器内に鋼試料から逸したるガスはその真空容器上部に捕集される。又溫度降下と共に容器内のガス及鋼試料は收縮するが、それに應じて水銀が浸入して大氣壓と平衡を保つからガスの逸出又は空氣の浸入は全然起らない。

次に石英管先端より空氣の浸入せざるやうに留意しつ

コックを有する良質のゴム管を附し第8圖Dに示す如くにして真空抽出装置に連結し石英管を逆にしてコックを開けば、鋼試料と石英管との間の收縮部にあつた水銀が落下して容器内のガスは全部水銀滴下ポンプに捕集される。完全にガスが捕集されたる後石英管を外してこれを破碎し容器内の鋼試料中に含まれてゐる水素ガスを改めて800°C真空抽出法で捕集する。

前後2回に捕集されたるガス中の水素を含量すれば採取された熔鋼試料中に現存してゐた水素を完全に捕集したことになる。即ち熔鋼中の水素は殆ど失ふこと無く又外部よりも浸入する餘地も無いので、本法に依て熔鋼水素の絶対量が略正確に分析されるのである。採取された鋼試料の表面は極めて美麗であつて全然酸化されてゐない。

ロ) 真空採取法に依り常用採取法の檢證 前に記した常用採取法は、それで分析した熔鋼の水素含量が常に一定であることを示すだけであつて果して絶対値を示すものであるか否かの積極的證明は行はれなかつた。然るに真空採取法に依るときは熔鋼水素の絶対値が分析される筈であるから本法を用ひて常用採取法の正確度を試験した。その成績を示せば第11表の通りである。但し常用採取法の場合には豫め熔鋼に約1%のAlを附加して鎮靜を完全ならしめた。

第11表 真空採取法と常用採取法との比較

試料	水素分析値 cc/100g	
	真空採取法	常用採取法
炭素鋼 差物前	3.15	2.99
〃 出鋼前	4.9	4.76
〃 出鋼前	3.58	3.44
Ni・Cr・Mo 鋼差物前	4.05	4.26

即ち常用採取法に依る分析値も常に真空採取法と近似の成績であるから、一般に常用採取法を用ひて熔鋼に含まれてゐる水素を正確に測定することが出来る。

VI 總括 鐵鋼の水素分析方法に關する從來の文献を調査するに未だ完全なる方法は見出されてゐないが最も有望な方法は真空抽出法であることが知れた。依て從來の真空抽出法の缺點と觀られる空實驗値の大なること或は一部の水素が残留する虞れあること等を改良する爲に、使用装置及器材を適當に撰定すると共に分析手段に關しても研究して新に800°C真空抽出法が得られた。

この新法に依れば空實驗値は殆ど無視することが出来るし多量の試料を採り得るから0.5cc/100g(0.00005%)以下と言ふやうな微量の水素も定量され且鐵鋼に含まれてゐ

る全水素量が分析されることが判た。

次に鐵鋼中の水素は極めて逃げ易いから試験體から試片を切り出す際には充分に水冷して發熱を防止すると共に切り出した試片はなるべく速に分析を施行することが緊要である。この點に關しては從來殆ど留意されてゐなかつたが鐵鋼の水素分析値の確否の大半はこの點にあると稱しても過言でない程である。更に熔融状態の鋼に含まれてゐる水素を逃がさないやうに試料を採取することも甚だ困難であつた爲にこの方面も從來の文献には良法が見出されてゐなかつた。筆者は熔鋼にアルミニウムを附加して鎮靜せしめたる後これを特定の大いさを有する鑄型に注入して鋼塊を作り、その内部から分析試料を切り出すことに依て一定の分析値が得られたので、これを常用法として採用した。又別に熔鋼の水素絶対量を測定し得る真空採取法を考案し、それを利用して上記の常用採取法を檢索したる結果、常用採取法で熔鋼中の水素含量が略正確に分析し得ることが證明された。尙常用採取法で鎮靜鋼塊の得られない程多量の水素は窒素を含むときは、真空採取法を利用するのである。追記 上記の方法は日本學術振興會第19小委員會に依り採用せられ同委員會制定の分析法として俄國一博士が本誌に發表されてゐる。但し分析装置は専ら東大教授宗宮尙行博士が改造されたものである。

第3. 製鋼過程中的水素及諸元素の變遷

I 序言 製鋼過程に於ける熔鋼の水素量とその變化を知ることが必要であることは緒論に於て述べた通りであるが從來の研究でこの方面のことを調査したものは甚だ少い。これに關したものとしては、鑄型に注入された熔鋼が凝固する迄の間に如何なるガスを放出するかを調べたBaraduc-Muller⁷⁸⁾ Piwowarsky⁷⁹⁾ Klinger⁸⁰⁾ Amen及Willners⁸¹⁾等の結果がある。然しこれ等は單に鑄込後に於ける熔鋼が含有してゐたガスを知るに止ると共に、その測定結果も熔鋼の全ガス量を示してゐないものと觀られる。

又熔鋼に水素を與へる原因は製鋼原料及爐内燃燒ガス中の水素及水分であつて、それを減ずる手段は沸騰精鍊を行ふに在ると推論的に述べたものはBardenheuer⁸²⁾ Herty⁸³⁾及Epstein⁸⁴⁾を初め多くの文献に記され、それに関する作業上の説明も述べてゐるが水素量を實測して明かにしたものは無い。矢島氏⁶⁶⁾は電氣爐鋼の熔解に就て水素含量の變化を試験したが試料採取方法と分析方法の誤差があつ

たので結論を得てゐない。更に Hare⁷⁷⁾ 等は真空採取法で熔鋼ガスを試験してゐるが未だ正確なる含量とは認められない。但し同氏等が脱酸後に熔鋼の水素量が増加することを報告してゐるのは筆者の實驗結果に一致してゐる。

これを要するに熔鋼水素量の研究に見るべき文献の無い原因はそれを正確に分析する方法が無かつた爲である。幸ひ筆者は前節に記述せる如く熔鋼試料の採取方法及水素分析方法に就て充分信頼出来るものが得られたので、それを利用して製鋼過程に於ける水素を研究したのである。

II 實驗方法

1) 試料 熔鋼の各過程に於て前節の熔鋼試料採取法中に記載した常用採取方法に準據してアルミニウム入試料を採りこれを水素、窒素及酸素分析用に供した。又同一時期に普通の熔鋼試料を採取して合金成分の分析に供し尚鋼滓試料も採取して参考の爲に分析を行った。

2) 水素分析方法 前節の分析装置及分析方法に記載のものに依た。

3) 窒素分析方法 分析装置及分析方法は總て日本學術振興會第 19 小委員會で研究⁸⁴⁾されたものを採用した。本法は化學的分析方法であつて從來の真空熔融法より良値を與へ⁷²⁾過鹽素酸を使用することに依り特殊鋼にも適用されるものである。尙熔鋼の窒素分析試料は鎮靜されたものから採取しなければ一部の窒素が熔鋼の吹くときに逃れ去る虞れがある。従て本實驗に於ては水素と同一の試料鋼塊から採取してその誤差の無いやうにした。

4) 酸素分析方法 熔鋼の酸素は Herty⁸⁶⁾ の創始になる所謂アルミニウム法を採用した。即ちアルミニウム入試料に就て Al_2O_3 を分析しこれを FeO として計算したものである。本法は熔鋼中に含まれる FeO に対して稍低値を與へる傾向はあるが、大體に於て定量的の分析値が得られる簡便なる方法であるから水素を考究する場合の参考資料として行つたのである。

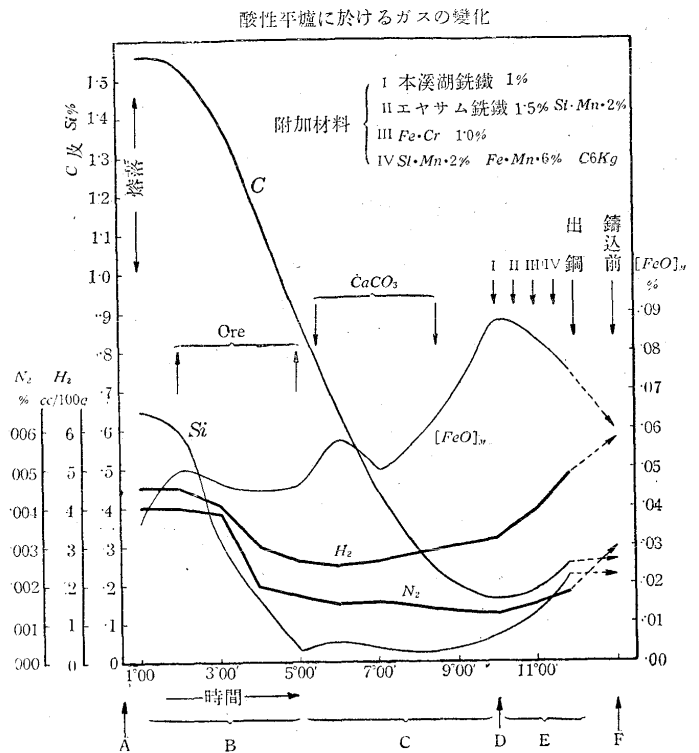
III 製鋼過程中的水素及諸元素の變遷

前項の方法に依り酸性平爐、鹽基性平爐及鹽基性電氣爐に就て水素を中心とし酸素、窒素及その他の元來の變遷狀況を試験し併て水素の變化に對する實驗的考察を試みた。

1) 酸性平爐鋼 容量約 25t 以上の酸性平爐熔解に就て熔落より出鋼後の鑄込直前迄の熔鋼中の水素を測定した結果を例示すれば第 9 圖の如くで、その變化の狀態は 15 熔解の測定が何れも同一であつて唯その絶對値が多少相違するのみである。従て同一の熔解法に於ける水素量の

變化狀態は略一定し、著しい相違をしないものである。尙第 19 圖は何れも $Ni \cdot Cr$ 鋼の熔解であつてその化學成分は大體 $C 0.3\%$, $Si 0.2\%$, $Mn 0.5\%$, $Ni 3.3\%$, $Cr 0.8\%$ 附近のものである。

第 9 圖



第 9 圖の成績に依れば水素と窒素は差物前の數時間を除く他の時期に於ては殆ど同様の變化を示すが酸素は著しく相違してゐる。即ち水素と窒素は一般に熔落時に多量であるが酸化沸騰期に減少し差物開始以後鑄込直前迄は増加の一途を辿てゐる。酸素はこれと略逆の變化で沸騰期より差物直前迄は著しく増加するが差物開始以後は次第に減少してゐる。而して沸騰初期に於ける水素、窒素の減少が Si の減少狀況と全く一致してゐることは興味あることである。

今假りに精鍊各期を第 9 圖の如く A~F の 6 期に別けてその各期のガス量を 15 熔解の測定より示せば第 12 表の如き範圍である。

第 12 表 精鍊各期のガス量

時 期	H_2 cc/100g	N_2 %	$FeO\%$
A(熔 落)	3.8~4.7	0.0035~0.0055	0.035~0.060
B(鑄石投入期)	2.1~2.8	0.0020~0.0030	0.045~0.075
C(石灰投入期)	2.0~3.2	0.0013~0.0026	0.045~0.095
D(差 物 前)	2.3~4.0	0.0010~0.0022	0.080~0.140
E(脱 酸 期)	3.2~5.9	0.0016~0.0022	0.060~0.090
F(鑄 込 前)	3.7~6.5	0.0025~0.0038	0.050~0.080

次に第 9 圖及第 12 表の如く精鍊各期の水素量が變化する理由に就ての實驗的考察を行った。

A 期:— 熔落の際の水素量は装入材料自身に含有されてゐたものと加熱中に外部より浸入したものとに別けて考へられる。今豫め装入材料に就て水素を分析して置き、それを熔落直後の水素量と比較するに第 13 表の如くである

第 13 表 装入材料の水素と熔落時の水素

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		
精 製 鋼 25%	5.75		熔落水素量 4.2
削 屑 5%	0.2 以下		

即ち熔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、一部分は水の分解その他の原因で加熱中に入るものと観られる。換言すれば熔解中に爐内ガス中の水分又は鐵鏽等に吸収されてゐる水分からも水素が入り得ることが推察される。

B 期:— 熔落から鑛石投入終了期迄は水素は減少する一方で Si が最低のときは水素も最も僅少となる。即ち鋼浴の深部より激烈なる沸騰精錬を行ふときは水素が著しく減少することを示すもので従來の文獻に沸騰作用を重視してゐるのも尤ものことである。尙投入した鑛石中には水分が 0.15~0.3% も含まれてゐたが、この期の如く沸騰が激烈であれば見掛上水素は入り得ないことになる。

C 期:— 石灰石を投入して鋼滓の酸化力で脱炭反應を推進して行く時期にも窒素は少しづつ減少する傾向を示すが水素は逆に多少の増加傾向が見られる。従て沸騰が少しでも弱まれば直に熔鋼の水素は増加するものであつて、その原因は従來の文獻に想像されてゐる様に爐内ガス中の水分が鋼滓を通して入るものと解釋するの外はあるまい。

D 期:— 故に差物開始直前は窒素が最低値を示すのに反して水素は鑛石投入期の終りよりも幾分の増加を示してゐる。

E 期:— 差物開始より出鋼直前迄は水素は顯著に増加するが窒素は僅に増加する。窒素の増加量は平均約 0.0005% 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%) 等より混入したものと計算した値と略一致するから爐内ガスから浸入することは殆ど無い。

水素も附加材料の爲に多少増加する。即ち第 14 表は附

第 14 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

加材料の水素分析例であつて、その水素含量の高いものは熔鋼の水素を増加せしむる一因となる。

従て略同等の材料を附加した 2 熔解に於て、ガス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 0.6cc だけ多く増加した。

然しながら後者の熔解に於ても附加材料から計算した理論的増加量は僅に 0.25cc であつてその差約 1cc は他の原因で増したことになる。即ち C 期に於て述べた如く沸騰が弱まるに従ひ爐内ガス中の水分が鋼滓を通して水素を浸入せしむるものと認められるから、この期の如く沸騰作用が弱まつて鎮靜良好となればその影響は著しくなる筈である。それを證明する一例として差物量が同等であつた 0.3% の炭素鋼と 3.5% の Ni 鋼の夫々 3 熔解に就て平均の水素増加量を比較するに、第 15 表の如く脱酸程度が優ると共にその鎮靜時間の長い Ni 鋼の方が多量の水素を増してゐる。

第 15 表 鎮靜時間と水素の増加

鋼 種	差物開始より出鋼迄(min)	水素増加量cc/100g
炭 素 鋼	51	0.35
Ni 鋼	87	0.86

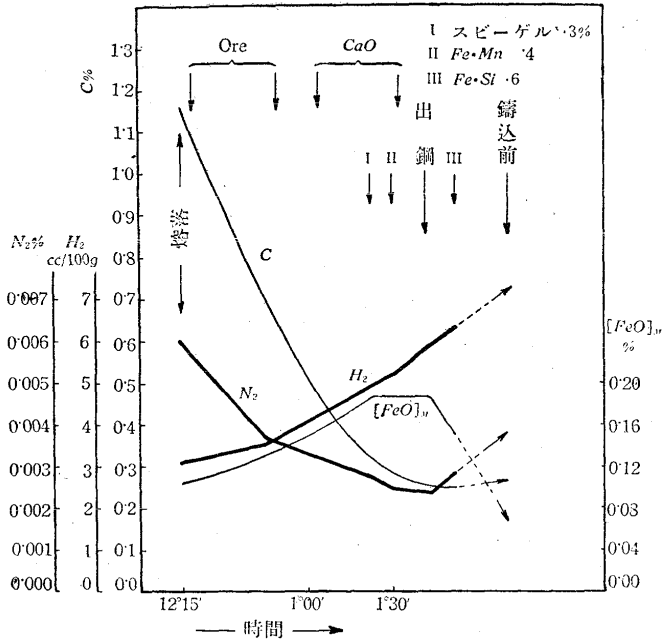
Ni-Cr 鋼は鎮靜時間が更に長引く傾向があると共に附加材も多くなるから、水素の増加は Ni 鋼よりも著しくなり平均約 1.3cc であつた。故に鎮靜期に於ける水素増加の主原因は外氣の水分が鋼滓を通して入るものであつて附加材料は副原因をなしてゐるものと観られる。

F 期:— 平爐から出鋼して取鍋に採り更に懸堰を通して鑄入される迄の間に熔鋼の水素は更に増加するもので鑄込直前の水素量は出鋼前に比してかなり増してゐる。出鋼前の熔鋼は能く攪拌して水素を測定したものであるし、又出鋼後に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である。而して出鋼後に浸入する水素の原因としては次の 3 項が考へられる。

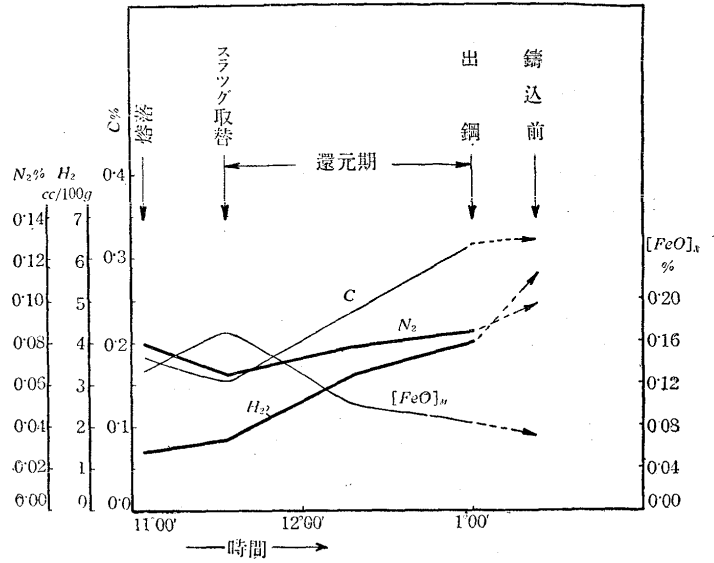
- イ) 取鍋及懸堰等に含まれてゐる水分の浸入。
- ロ) 熔鋼面が大氣に露出するとき空気中の水分吸収。
- ハ) 熔鋼が爐の樋から取鍋に落下するとき空気を氣浴内に引き入れその空気中の水蒸氣に因る水素の増加。

以上に就て二三の實測を行つた結果に依れば水素増加の主因は第 1 項の取鍋及懸堰に含まれる水分に在ることを知りそれ等の乾燥を徹底的に施行すれば著しく軽減されること

第 10 圖 鹽基性平爐に於けるガスの變化



第 11 圖 電氣爐に於けるガスの變化 (Ni 2.9% Cr 0.9%)



が明かにされたが實績に就ては後に述べる。

空氣中の窒素は酸化皮膜を有する鋼浴面からは比較的浸入し難いものであるし、平爐鋼滓の窒素含量も僅少(分析例 0.0028%)であるから出鋼後の窒素増加の原因は熔鋼が落下するときに捲き込まれる空氣中の窒素に在るものと觀られる。即ち出鋼後の窒素増加量を 0.001% とすれば熔鋼 100t に對して空氣約 1m³ 捲き込まれたものとすれば充分であつて、この程度のものは水流落下の際に引き込まれる空氣を觀察すれば容易に起り得るものと想像される

2) 鹽基性平爐鋼 鹽基性平爐熔解に就ての實驗も 10 熔解以上行てみたがその變化の状態は略類似でその絶對量が相違するのみである。その代表的一例は第 10 圖に示す。

即ち鹽基性平爐に於ては水素、窒素及酸素の相對的變化が酸性平爐の場合と相違してゐる。元來鹽基性平爐に於ける沸騰作用は第 10 圖からも知れるやうに極めて活潑なものであるから従來の考へ方から行けば水素も著しく減少して差支へ無い筈であるが、事實は却て増加の傾向を辿りその程度も顯著なものである。換言すれば鹽基性平爐に於ける沸騰作用は水素の逸出を助けてはゐるやうが、それが爲に水素含量が必ずしも減少して行くものではない。その理由は外部からの水素浸入能力が極めて大であつてそれが水素の逸出量よりも大きく作用する爲である。

外部から浸入する水素の根源は酸性平爐の場合と同様に爐内ガス中の水分であらう。鹽基性鋼滓は酸性鋼滓よりも

水分を吸ひ易い爲に沸騰精錬が行はれてゐるにも拘らず熔鋼の水素を増加せしむるものと考へる。要するに沸騰作用は水素の逸出を助けるものであるが、實際には外部よりの水素の浸入能力が勝てて熔鋼の水素含量は増加することが多いと言ふ事實を充分に認識して置く必要がある。

鋼滓の水分含量を増加して熔鋼へ水素を附與する今一つの原因として石灰及鑛石等の造滓劑の水分がある。石灰を焼いて CaO として使用することの多い鹽基性熔解に於ては CaO が空氣中の水分を吸収して Ca(OH)₂ になる傾向が強い。又鑛石にも 0.1~0.5% の水分を含んでゐるしスケールを石灰で煉り固めたスケールブリック等を用ふるときは一層多量の水分が含まれてゐる。今實際に使用してゐた焼石灰及スケールブリックに就て水分含量を測定した一例を示せば次の通りである。

	燒石灰	スケールブリック
水分%	0.241~5.70	0.575~1.15

依て燒石灰としては製造後間も無い水分の少いものを用ひ且酸化劑としても水分の少い赤鐵鑛を用ひた場合と上記の如く稍多量の水分を有するスケールブリック等を使用した熔解とを出鋼前の水素量に就て比較するに第 16 表の如くで、前者の方が多少水素含量の輕減される傾向がある。

第 16 表 酸化劑の相違と出鋼前の水素量

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

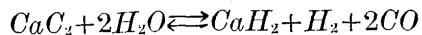
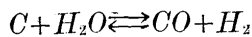
造滓劑及爐壁その他の水分は電氣爐に於ては特に重要な

る水素の根源になるものと考へられるが平爐熔解に於てはこれが主要因子とはならない。それは後節に述べる如く平爐に使用する燃焼ガス中には 10% 近い水分が含まれてゐて、これが鋼滓に水分を附與する豊富なる源になるからである。

次に平爐鋼滓は窒素に對しては餘り吸収力が無いから電氣爐と違て爐内ガス中の窒素が鋼滓を通して熔鋼内に浸入することは少い。従て沸騰作用の行はれてゐる間は熔鋼内の窒素は減少するばかりである。故に沸騰時間の長い程窒素含量は減少して行く。

3) 弧光式電氣爐鋼 弧光式電氣爐鋼は數熔解に就て試験しただけである。又試料鋼塊を採取した後約一時間を經過してから分析したものであるから、外層の水素は擴散したかも知れぬが水素の變化状態は何れも略一致したものであるし且鋼塊の内部より切り出したので水素逸出の影響も餘り無いと信ずる。その一例は第 11 圖の通りである。

第 11 圖に依れば電氣爐鋼に於ける熔落水素量は平爐鋼に比して著しく少量である。従て爐内ガス中に水分の少い電氣爐に於ては熔落に至る迄の加熱中に水素は浸入しないものと觀られる。但し爐床その他に水分を含む場合に就ては實驗が無いから不明である。次に酸化期に於ては熔落水素量と略同等であつて餘り變化しないが、沸騰作用の爲に窒素は減少してゐる。沸騰の程度及時間は比較的短かつたので窒素の減少量も著しいものではない。還元期に於て窒素の増加することは既に能く知られてゐる通りであるが水素も稍著しく増加してゐる。鋼滓は鹽基性であるから鹽基性平爐と同様に水分を吸収する性質が大きいものと思はれるし又還元性も強いからその水分を次式の如く分解して熔鋼に直接水素ガスを供給するものと考へられる。



従て爐内ガス中の水分含量が平爐と同等であつたとすれば電氣爐鋼の水素含量は平爐よりも遙に多くなる筈である然るに電氣爐内に入るガスは空氣であるから水分含量は普通平爐ガスの場合より遙に尠い故造滓劑としての石灰その他に注意すれば平爐鋼よりも却て水素の少いものが出る考へる。實際に於ても第 11 圖に示すやうに電氣爐鋼の水素量は平爐鋼と殆ど同等であつて別に多いとは言へないし、精鍊法を注意すれば一層減少した水素量のものが容易に得らるべきである。

但し前述の如く鹽基性電氣爐の鋼滓は水分に對して平爐

鋼滓よりも敏感であるから、爐の各種材料や造滓劑に水分の多い場合及湿度の高い空氣の場合は水素の著しく多いものを得ることもある筈で筆者の實測したものに 7.8 cc/100 g と言ふ多いものもあつた。又還元期を過度に長引かせれば一層水素を増すものと觀られる、かかる虞れはあるにしても、一般に電氣爐鋼が平爐鋼に比して水素が多いとは必ずしも言へないことである。

尙電氣爐鋼の酸素含量は平爐鋼に比して格段的に少いやうに考へてゐる文獻もあるが、實測の結果は第 11 圖の如く平爐鋼と同等か或は僅かに少い程度のもので數分の一にも減することは無い。従て電氣爐鋼滓の還元性を過度に高めて稍長時間の鎮靜を行つても熔鋼の酸素は期待される程減少し難く、却て水素の浸入の顯著になるものと觀られる。

(電氣爐熔解に於ける爐内ガスや鋼中のガスに就ては最近學術振興會第 19 小委員會に於て活潑なる綜合研究が行はれてゐるのでその成果は注目すべきものがあるし筆者もその後種々の熔解法を行つて研究してゐるが書き加へるのを見合はせる)。

IV 水素浸入の根源とその輕減法

1) 要 旨 前項に於て各種熔解法に於ける水素の變化とその理由に就て二三の説明を行つたが水素浸入の根源を要約すれば次の 3 項に纏まると考へる。

イ) 熔解材料に含まれてゐる水素及水分。

ロ) 爐材、取鍋、懸堰及鑄型中の水分。

ハ) 熔鋼外氣即ち爐内ガス中の水分 これ等は熔鋼に水素を附與する根源となるものであるから、それを輕減することに努むることが先づ第一の問題であるが、熔鋼の水素量を減ずる手段としては今一つ次のことがある。

ニ) 既に熔鋼の含んでゐる水素の積極的驅除 即ち以上を綜合して考究するとき初めて熔鋼の水素輕減が理想的に達成されるものであつて、遽に充分なる實績を擧げることが至難であるが、茲には水素浸入の根源に就て補足的説明を行ふと共に既に實施された輕減法の二三に關して述べてみる。

2) 熔解材料に含まれてゐる水素及水分

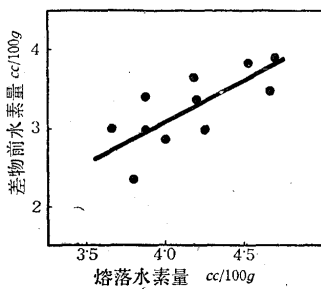
イ) 主成材料:— 熔解に使用する主成材料に水分少きものを使用することは熔解法の如何を問はず必要である。酸性平爐に使用する主成材料の水素分析例は既に第 13 表に示した通りで一般に銑鐵及精製鋼は水素が多いが鍛鋼屑は比較的少い。精製鋼は通常鹽基性平爐で作られるが脱酸を強制すると水素を増し易いし又熔鋼受器の乾燥も製品の

場合と同様に良く行ふ必要がある。屑鋼の表面にある鐵鏽が非常に水分を吸収することは既に知られたことである。

これもなるべく鏽の少ないものを用ふべきであるし止むを得ぬときは豫熱して水分を除去すれば良からう。木炭やコークスを装入するときは常に豫熱乾燥の手段を講ずる要がある。これ等の點は電氣爐鋼の場合は特に影響が多いと考へる。

主成材料に水素又は水分の多いときは熔落の水素量も多くなる。又熔落の水素多きときは製鍊の後半に於ても水素

第 12 圖 熔落水素量と差物前水素量との關係



が多くなる傾向を有する。出鋼前の熔鋼水素量は鎮靜期の長短その他の影響を受け易いから熔落水素量の多少とは直接の關係は無いが差物前の熔鋼水素量は關係のあること第 12 圖に示す如くである。

ロ) 造滓材料:— 造滓劑として使用する鐵礦石、石灰石、燒石灰等に水分を含むこと及それが熔鋼の水素に與へる影響に就ては既に記した通りである。従て材料の選擇並に乾燥等に充分の注意を拂ふべきであつて特に電氣爐鋼に於て然りである。

ハ) 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ガスも看過出来ないものがある。一般に低炭素のフェロアロイは水素及窒素が多く含まれてゐるから注意を要するし、又 Si を附加するときも Fe-Si よりも Si-Mn の方が望ましい。然し附加材料中の水素は使用前豫め良く加熱すれば減少する傾向があつて、第 17 表は拳大の各種フェロアロイを 650°C に 6 時間加熱したる後破碎して内部の水素減少の程度を調べたものである。

第 17 表 フェロアロイの加熱に依る水素減少 (650°C × 6h)

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

3) 爐材、取鍋、懸堰及鑄型中の水分 新しい爐或は爐床改築直後の熔解は爐熱の上昇が不充分で優良鋼塊の出來難いものと言はれてゐる。同様のことが水分に就いても言へる筈であつて爐床その他耐火材料の深部に含まれてゐる水分は容易に抜け切れないものである。従て熔解回數の

少ない間はその水分が熔鋼内に浸出して水素を附與する原因となり得る。

次に取鋼から鑄込直前迄の間に熔鋼中の水素が約 20% も増加することは第 9 圖及第 12 表からも知れるが、その増加量を水に換算すれば 10t の熔鋼に對して約 100g のものに過ぎない。従て取鍋及懸堰等にこの程度の水分を含有することは甚だ容易であつて、それ以下に迄減ず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高温度に灼熱して充分深部迄乾燥が出来るやうになつた。この新乾燥法を實施して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もので、その實績の一部を示せば第 18 表の通りである。

第 18 表 熔鋼受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 cc/100g			新乾燥法に依る場合 cc/100g		
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	+0.20
4.00	4.70	+0.70	4.50	4.65	+0.15
5.70	6.00	+0.30	4.31	4.54	+0.23
4.62	4.93	+0.31	4.53	4.45	-0.08
5.12	6.33	+1.21	4.45	4.69	+0.28
4.43	5.08	+0.65	4.23	4.20	-0.03

4) 爐内ガス中の水分 何れの熔解法に於ても精鍊の後半に於て水素が次第に増加する傾向があつて鹽基性平爐の場合は特に顯著である。この原因は爐内ガス中の水分が鋼滓に吸収され次で熔鋼に水素を附與するものであると推論して置いたが、果してその通りとすれば爐内ガス中の水分を極度に減ずると言ふことが重要な問題であつて、平爐に於ては發生爐ガスの過剰水分並に蓄熱室及空氣等より浸入する水分を減ずることが緊要であり、一層根本的には水素系のガスを含まぬ燃料を用ふることであつて實際問題としては何れも相當困難であるが筆者は實驗的熔解爐でその可能なことを知た。この方面の研究は今後大いに發展せしむべきである。

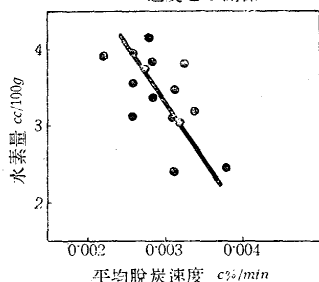
爐内ガス中の水分が鋼滓を通して浸入する作用は精鍊作業の全期を通じて行はれてゐる筈であるが、沸騰作用に依る水素の除去が著しいときには見掛上熔鋼の水素は減少する。これ等に關することは極めて重要なことで單なる推論を以て斷じて置くことは出来ないから後節に實驗を基として稍詳しく述べる。

5) 熔鋼に含まれてゐる水素の驅除 前述のことは熔鋼に浸入すべき水素を防止することであるが既に含まれてゐる水素に對しては積極的に驅除の方法を講じなければな

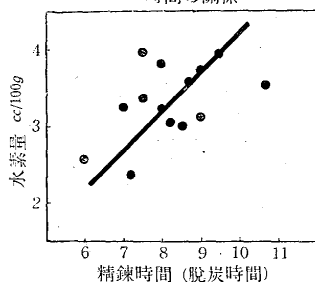
らぬ。その手段が鑄込前に良く行ひ得るものならば水素の浸入防止の方面に對しては餘り顧慮する必要が無くなる。従て真空熔融、真空鑄造又は脱水素剤等の方法を研究することは、水素を驅除する見地からすれば期待すべきことであるが未だ實驗的範圍を出てゐない。現在のところ實際に當て最も重要な役割をなしてゐるものは沸騰作用であつて既に多くの人に依て沸騰精鍊の重要性が強調されてゐる。特に窒素は沸騰の行はれてゐる間は常に減少してゐるから沸騰精鍊と脱ガスとの關係は窒素に對して最も端的に現はれてゐる。

水素に對しても激烈なる沸騰の行はれるときは水素含量の減することは第9圖の酸性平爐精鍊の場合に明示されてゐるが、一般に沸騰が著しいときは鋼滓からの水素浸入量も減することになる。従て酸性平爐鋼に於て脱炭速度と水素量との關係を求むるに第13圖の如く、脱炭の迅速なるものは概して水素量は軽減されて又第14圖の如く全脱炭時間の短いもの程水素は少いから、高温度で迅速なる脱炭を行ふことは水素軽減上有效のことである。

第13圖 差物前水素量と脱炭速度との關係



第14圖 差物前水素量と精鍊時間の關係



但し水素は精鍊中に於て常に爐内ガスから鋼滓を通して浸入せんとしてゐることは既述の通りであつて、沸騰精鍊を行つて水素の減じた熔鋼でもその後の還元期に於て著しく増加する傾向があるから、單に沸騰精鍊を行つただけで仕上り鋼塊の水素も減するものとして安心はされない。

V 總括 製鋼過程に於て熔鋼中の水素がどのやうに變化するかを實驗すると共に變化の理由と減少法に就て實驗と考察を行つた。その結果を概括すれば次の通りである。

1) 酸性平爐精鍊に於ては熔落時に水素が多く酸化沸騰期には著しく減少するが、精鍊の後半となつて沸騰が稍弱まるに従ひ緩徐なる増加傾向を示し、差物後の鎮靜期には顯著に増加して來る。又出鋼後も取鍋又は懸堰等の水分除去が完全で無いと著しく鋼中の水素を増す。酸素は水素と略逆の傾向を示すが、窒素は沸騰の行はれてゐる間は減少

し且鎮靜期になつても爐内ガスから鋼滓を通して浸入することは無い。

2) 鹽基性平爐鋼は沸騰期に於ても水素の減少する傾向を餘り認めることは出来ないと共に精鍊の後半に於ては急激に増加して來る。窒素はこれに反して減少するばかりである。水素も窒素も出鋼後には増加する。

3) 鹽基性電弧爐鋼は酸化期には水素を増さないが還元期又出鋼後に増加する。而して本實驗に於ては電氣爐鋼の水素量も酸性平爐と殆んど同等であつて餘り多いとは認められなかつた。窒素は酸化期には多少減するが鎮靜期に増加することが多く、酸素は鎮靜期に減するがその含量は酸性平爐鋼よりも僅に少い程度であつた。

4) 各製鋼法を通じて熔鋼に水素を浸入せしむる原因は(イ)製鋼原料中の水素及水分、(ロ)爐材、取鍋、懸堰及鑄型等の水分、(ハ)燃焼ガス中の水分等にある。従てこれ等の各項に對して深甚なる注意をすれば熔鋼の水素は減じ得るものであつてその二三の成果に就て實例を示した。

5) 熔鋼に含まれてゐる水素を積極的に減ずるには今の處沸騰精鍊を行ふのが最も有效であつて脱炭速度の早い場合は水素量が減少する。又沸騰作用は爐内ガス中の水分が鋼滓を通して熔鋼に浸入するのを防止してゐると觀られる。

第4. 精鍊中に於ける鋼の水素と鋼滓の水素との關係

I 序言 熔解法の如何を問はず精鍊の後半に於ては熔鋼の水素は次第に増加する傾向があつて、その原因は主として爐内ガス中の水分が鋼滓を通して水素を附與する爲であらうと言ふことは前節の實驗に於て述べた通りである。若しこのことが更に明瞭にされれば精鍊中に於ける水素量の變化も一層良く了解されるものと觀られる。

爐内ガス中の水分が鋼滓に吸収されて熔鋼へ水素を附與するのであらうと言ふ假説は既に Schenck⁸¹⁾ が硝子の水分吸収性を引用して述べたことであり、荒木、室井兩氏⁸²⁾ も同様の説を種々の考察から結論された。又柴田博士⁸³⁾ は爐内ガスの組成と同一のガスが鋼滓を通して熔鋼に水素を附與するものと假定してその水素浸入能を計算された。

かやうに鋼滓の水分吸収性を認めた説は次第に發表されて來たが鋼滓が水分その他のガス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ける爐内ガス、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、併せてその浸入機構を知らんとしたものである。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たものである。

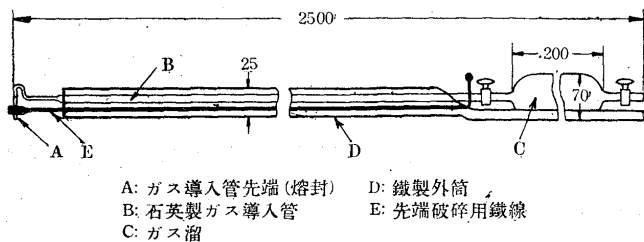
II 實驗方法 酸性平爐又は鹽基性平爐精鍊の熔落から出鋼迄の間に次の分析試料を採取した。

- イ) 爐内燃燒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) 爐内燃燒ガス中の水分測定 爐内燃燒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着想を基礎として種々の實驗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 15 圖の通りである。

第 15 圖 爐内ガス捕集装置 (寸法 mm)



即ち容量約 500cc のガス捕集瓶 C の先端に長さ 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摺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。

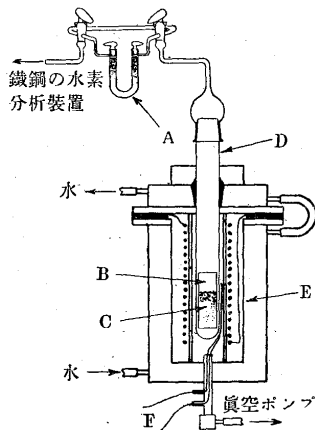
容器全體が常溫に冷却するを待ちて C の次に水分吸収用 U 字管(五酸化磷)壓力計及 C と同容積のガス分取瓶を連結して充分に真空となしたる後、C の活栓を徐々に開いてガス中の水分を U 字管に吸収せしめつゝ乾燥ガスを壓力計と分取瓶に満し全装置内のガス壓力を均一にする。この時のガス壓力と全装置の容積から採取ガスの容積を求め次に分取瓶に移したる乾燥ガスに就てその組成を試験する。

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 Salmang 及 Becker⁶⁸⁾ 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 をニツ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し、高度真空となしたる後約

第 16 圖 鋼滓のガス分析装置



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

まゝ利用した。

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:一 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) 試料を装入せず全装置を連結し高度真空となしたる後水分吸収管を外して秤量する。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なが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った。

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、豫め真空熔融を行つてガスと水分を除去したる鋼滓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 でこの場合にも僅少な空値である。

ハ) 更に装置内よりガスが発生する場合には上記の空實驗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、今の場合にはガスを含んだまゝの新しいニッケル管を使用したのである。その結果は CO_2 , CO , H_2 及 N_2 より成るガスを 4.50 cc 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 19 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、但し空実験値として 0.0003g を分析値より控除することにした。

第 19 表 鋼滓のガス分析装置の空実験

実験条件	発生ガス				
	CO_2	CO	H_2	N_2	H_2O
試料を含まずに加熱	—	—	—	—	0.0002g
豫めガスを除いた鋼滓を破碎して装入	—	—	—	—	0.0003g
同上、但しガスを含むニッケル管使用	2.85cc	0.95cc	0.49cc	0.21cc	0.0003g

分析試料の採取:— 熔鋼精錬中の鋼滓中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輕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 の板狀試料を採取した。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げ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 熔鋼中の水素及酸素測定試料は既に記述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% の金屬アルミニウムを加へて徑約 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酸素分析試料を削り取た。水素分析は 800°C 真空抽出法で、酸素分析は所謂アルミニウム法である。

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水素と酸素含量とを測定した成績は第 20 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 21 表の如くで、沸騰期に於ける最高脱炭速度は約 0.4%/hr であるから稍激烈なる沸騰製鍊が行はれたことになる。

第 20 表 酸性平爐に於けるガス分析成績

時 期	爐内ガス中の水分容量%	鋼滓中のガス cc/100g				熔鋼のガス			
		CO	CO_2	H_2	H_2O^*	H_2 cc/100g	$FeO\%$	$N_2\%$	
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	.081	.0025
	8°-30'	8.9	25.3	5.0	12.6	18.8	2.50	.092	.0018
差物前	10°-00'	7.5	41.0	7.0	23.4	26.3	3.10	.104	.0016
クロム前	11°-00'	9.5	18.8	8.0	21.4	45.0	3.60	.077	.0021
出鋼前	11°-50'	—	7.3	18.3	3.5	65.0	4.53	.068	.0027

* 水分は重量法で測定したものを容積に換算した。

第 21 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_2	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	.23	.18	56.64	20.61	10.97	5.49
	6°-30'	.57	.07	.05	58.72	19.31	7.79	6.95
	8°-30'	.27	.05	.05	60.68	16.14	7.37	9.46
	10°-30'	.18	.05	.06	61.50	16.14	7.27	9.29
	11°-30'	.22	.20	.06	61.72	15.64	7.46	9.29
出鋼前	11°-50'	.29	.26	.63	62.40	14.93	10.16	9.07

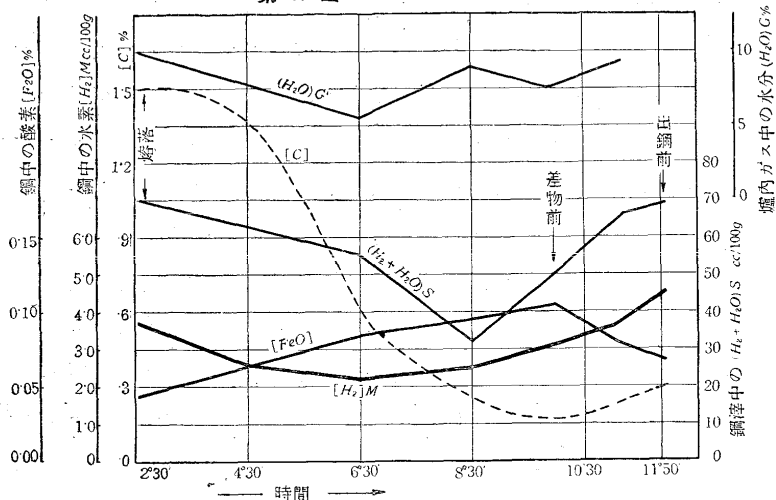
第 20 表の成績に示す如く鋼滓中には水素又は水分の含まれてゐることは確實である。但し鋼滓を真空熔融するときに水素の一部が鋼滓を還元して H_2O を作る虞れのあることは認めねばならない。然しながら酸性鋼滓が水素還元を受け難いことは後述の通りであるし又實際にその影響が著しいものなら FeO の少い出鋼前の鋼滓よりも FeO の多い差物前の鋼滓の方が H_2O が多くなつて H_2 が減すべきであるにも拘らず實際の測定結果はその逆であるから上述の影響は比較的輕微なものと觀て差支へあるまい。

又爐内燃焼ガス中には 5.5~10.7% (註) の水分が含まれてゐることも判た。これ等の含量と熔鋼内の水素及 FeO 含量との關係を圖示すれば第 17 圖の如くなる。

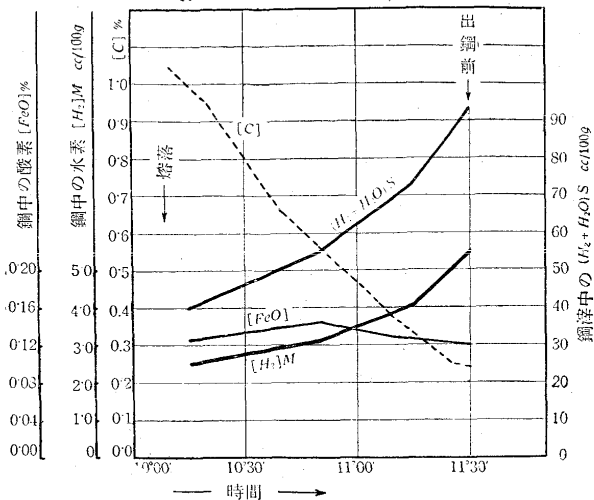
註) 爐内ガス中の水分はガス焔の位置により著しく相違し一般に過剰空気の多い程僅少となる。第 20 表の水分は爐の中央部に於て鋼滓面より 80~120cm 上方のガス焔中心部より採取して分析した結果であつてその場合の乾燥ガス成分の一例は次の通りである。

CO	CO_2	O_2	N_2	H_2
0.5%	12.0%	5.0%	82.5%	なし

第 17 圖 酸性平爐のガスの変化



第 18 圖 鹽基性平爐のガスの変化



第 17 圖に依れば熔鋼内の水素量は鋼滓中の 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。然るに爐内燃焼ガス中の水分含量は刻々に變化し易い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ゐない。

鹽基性平爐精練に就て同様の實驗を行た成績は第 22 表並に第 18 圖の如くである。

第 22 表 鹽基性平爐に於けるガス分析成績

時 期	爐内ガス中の水分容量 %	鋼滓中のガス cc/100g				熔鋼中のガス	
		CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ cc/100g	FeO %
熔 落 10°-15'	9.7	11.5	18.0	2.5	37.5	2.69	0.126
10°-50'		17.8	7.5	14.8	41.2	3.16	.144
11°-15'	8.8	13.8	13.5	18.4	56.2	4.15	.130
出鋼前 11°-30'		11.9	12.5	13.5	80.0	5.51	.122

即ち酸性平爐の場合と同様に鋼滓中には多量の水素及水分を含有し、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。又精練の後半に於て酸素含量が稍軽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。

IV 水素浸入の機構 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が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 17 圖及第 18 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 と H_2O の外 CO , CO_2 を共存してゐることが實測されたから、これ等の關係から水素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、これ等の間に一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⁸⁹⁾。

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

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

依て第 20 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 23 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 22 表の鹽基性平爐鋼滓中のガスに就て計算すれば、第 24 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 23 表 酸性鋼滓の log K

時 期	2°-30'	6°-30'	8°-30'	10°-00'	11°-00'	11°-50'
log K	0.46	0.69	0.60	0.32	0.30	0.48

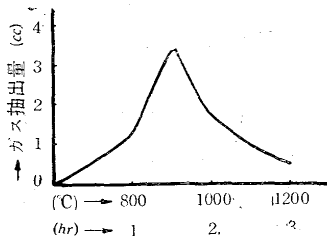
第 24 表 鹽基性鋼滓の log K

時 期	10°-15'	10°-50'	11°-15'	11°-30'
log K	0.93	0.50	0.21	0.46

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 19 圖の如く 900°C 附近である。

從て鋼滓からガスが逸出する時に上記の平衡關係が作られるとすれば恒數は 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。

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つた鋼滓を粉碎して900°Cに1時間水素気流中で加熱還元して水分生成量を測定した結果は第25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は水素還元を受け難いことが判る。特に水素は他のガスよりも低温で逸出する傾向があつて800°C附近で大部分は出てしまふのであるから水素による鋼滓の還元は一層困難であらう



第25表 鋼滓の水素還元

鋼滓試料	鋼滓組成%				H ₂ O 生成量 %
	SiO ₂	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20表の實驗は1熔解に就てのものであるがその後更に2熔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26表の如くである。即ち略同一の熔解法に於ける同一時期のガス組成は何れも類似のもので且log Kも第23表及第24表の値と同等である。

第26表 鋼滓中のガス分析例

熔解番號	時 期	鋼滓中のガス cc/100g				log K
		CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	
12133	差物前	23.5	4.0	25.4	33.8	0.53
	出鋼前	12.5	5.5	15.2	45.0	.50
12142	差物前	41.3	4.9	23.0	20.0	.45
	出鋼前	17.5	8.0	12.8	36.0	.42

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H₂, H₂O, CO及CO₂の4種のガスを含有し相互の間にCO+H₂O⇌CO₂+H₂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故に爐内ガス中の水分が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が多い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H₂, H₂O, CO及CO₂が化學平衡を保たんとし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。故に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ガス中のH₂+H₂Oの分壓が熔鋼の水素量を支配することとなる。又熔鋼としてはその中に含有する酸素の多少に依て水素吸収の程度が相違して来る。これ等の關係はSchenck⁹⁰⁾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20表の熔解時の熔鋼に就て計算するにH₂+H₂O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H₂及H₂Oと熔鋼の酸素との平衡恒數はFontoma及Chipman⁹¹⁾に依り次の如く測定されてゐる。

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

H₂Oの一部はこの平衡關係に従てH₂に分解するから結局の水素分壓はFeO=0.041% (熔落) のとき次の如くなる。

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

從て熔鋼中の水素は

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

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22.7cc/100gの水素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水素含量と比較すれば第20圖の[H₂]_Mと[H₂]_Sの如くなる。但し適切なる温度とは言ひ難いが8'-30'迄は1,630°C, 10'-00'以後は1,650°Cとして計算した。

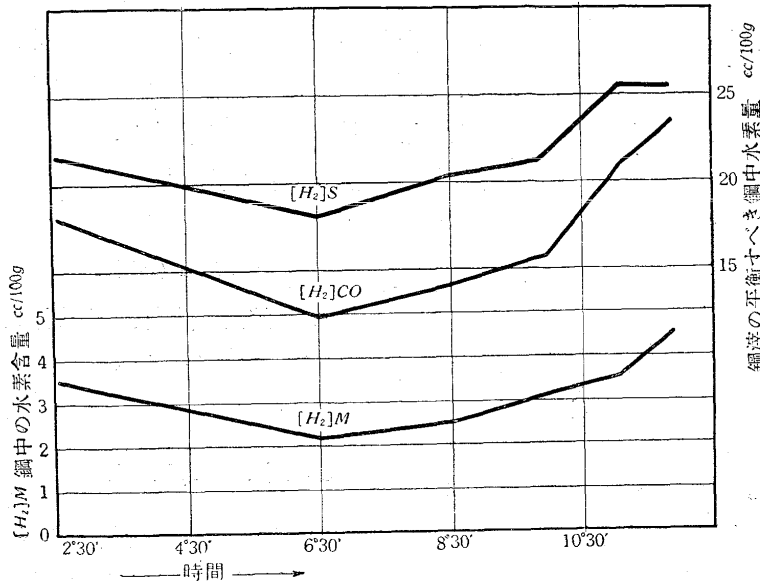
又鹽基性平爐熔解に就て同様の關係を求めたるに第21圖の如き結果となつた。この場合も10'-50'迄を1,600°C, それ以後を1,650°Cと假定した。

かくの如くして計算した[H₂]_Sの變化が熔鋼内の水素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。即ち熔鋼の水素含量は鋼滓中のガスと熔鋼内の酸素の影響を顯著に受けてゐることを示すものである。

翻て第20及21圖の[H₂]_Mと[H₂]_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。從て實際には[H₂]_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。

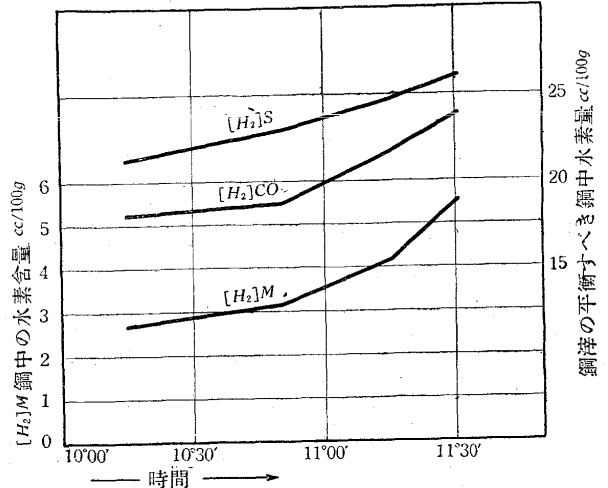
第 20 圖

酸性平爐に於ける水素浸入能

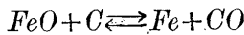


第 21 圖

鹽基性平爐に於ける水素浸入能



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っ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 H₂ + H₂O の分壓が低下したのとなつてゐる筈である。

CO の發生は差物期以後となつて分析上に於ては炭素の増加する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那程度を良く示してゐるものと觀られる。依て假に [H₂]s を (1+p_{co}) で除した値即ち [H₂]s / (1+p_{co}) = [H₂]co を算出するに第 20 及 21 圖に示した [H₂]co 曲線である。

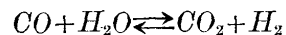
かくの如き補正も未だ適切では無からうが [H₂]co 曲線は實際の水素含量を示した [H₂]M 曲線に近付くと共にその變化の状態も著しく類似したものになつて來た。従て沸騰作用に就て一層適切なる補正が行はれたとすればその結果は實際の水素含量と略一致したものになると思はれる。

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水素が浸入しないとすれば熔鋼中の水素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水素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素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で含まれてゐる。



従て鋼滓の水分吸収を軽減せんとするにはその鋼滓中に於ける 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 H₂O が減少してゐる。

次にかくして鋼滓に含まれてゐるガスが熔鋼に水素を附與する能力はそのガス中の H₂ + H₂O の分壓に比例し熔鋼中の酸素含量に逆比例する。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水素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 ガスに依て鋼滓中のガスが攪亂稀釋されるから、熔鋼内に實在する水素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。

以上が水素浸入機構を概略に説明したものであるが結局

水素浸入を拒否する主要の因子は沸騰作用に在ることに注意を要する。即ち沸騰作用が最も激烈なる時期は水素の増加量は少いか或は逆に逸出作用の方が勝て却て水素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水素拒否作用も減ずるから熔鋼内の水素含量は稍急激に増大して來る。差物開始以後の鎮靜期に水素の増すのはこの理に基づく譯である。従て差物開始以後の鎮靜期が過大に長いことは熔鋼の水素量を増大する不利益を來たすものである。酸性平爐熔解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27表の如くである。

第27表 鎮靜期の長短に依る水素量(cc/100g)

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

水素量の最も増加し易いのは最終脱酸剤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27表の135分の場合水素の増加程度を検する爲に特にこの時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熔解に就て施行したがこの場合は酸性平爐よりも一層水素を増加し易く8.6cc/100gの水素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熔解を續けた特殊熔解の場合には遂に出鋼後水素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水素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。

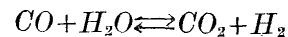
以上の如く平爐に於ては爐内ガス中に水分が多い爲に鋼滓にも多量の水分が存在してその水素浸入能力は豫想以上に大きいから、爐内に於て完全なる鎮靜期を過度に長引かせることは水素軽減上から見れば當を得たもので無い。過脱酸を行つた熔鋼の成績が却て悪いと言ふことを屢々聞くが、それは酸素を過度に低下させた爲の害と言ふよりもその手段の結果として多量の水素を吸蔵せしめたのが原因をなしてゐることが多いと考へられる。

尙鹽基性鋼滓は酸性鋼滓よりも熔鋼への水素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 總括 平爐精鍊に於て熔鋼水素の増減する原因を明瞭ならしむ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

熔鋼中の水素及酸素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水素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軽減される。熔鋼中へ水素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水素量を計算すれば實際に含まれてゐる水素量よりも遙に多いものとなる。然しなが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水素量は沸騰程度を示した係數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の水素量は鋼滓中のガスから計算した量に近づく譯であつて、事實爐内に於て特に長時間熔鋼を鎮靜させれば次第に水素含量が増加して來る。従て平爐鋼滓の水素附與能力は相當大きなものであつて、熔鋼の水素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減少することである。

第5. 鋼材中の水素

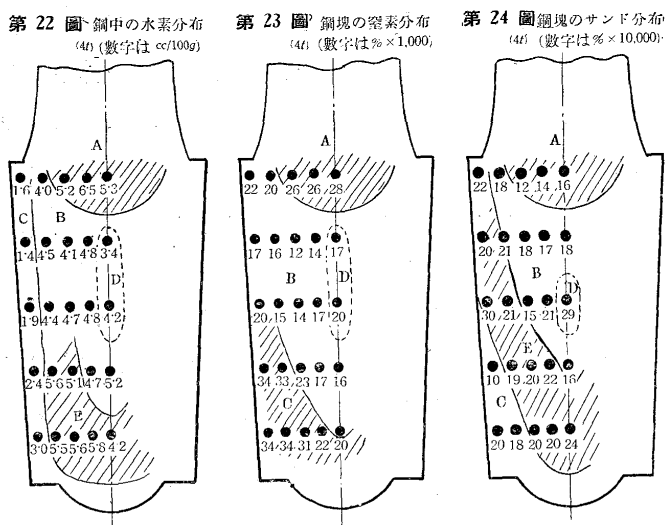
I 序言 既述の如く熔解作業中に於ける水素浸入の根源には多くのものがあるから、それ等に對して不注意の作業が行はれたり或は特に長時間の鎮靜を行へば水素含量が著しく増加し、その爲に熔鋼が吹いたり凝固に際して氣泡を生ずること等もあり得る譯である。然しながら通常の熔解に於ては一般に0.0007%以下の水素量で溶解限以下であるから水素單獨の原因に依て吹くと言ふことは少い筈である。

従て鋼塊に含まれてゐる水素量も一般には0.0007%以下であつてSchenck²⁷⁾等が想像してゐるように0.001%以上も存在することは稀であらう。又白點の生成が水素に

關係あるものとすればその發生時期に於ける鋼材の水素量はどの程度のものであるかも従來の測定では確實にされてゐない。依て鋼材と水素量とに關して比較的正確な數値を提供する目的を以て、茲に造塊作業以後に於ける鋼中水素量の實測を示し併せて水素の擴散逸出に就ての檢索結果を記述する。

II 鋼塊に於ける水素の分布 熔鋼を鑄造する際に鑄型内の水分の爲に鋼塊の水素含量を増加することはあるが一般に本體部は鑄込前の水素量と略同等である。鋼塊に於ける水素分布に就ては既に矢島氏⁶⁰⁾の測定があるが、500 kg以下の小さいものであり分析試料の採取法にも多少の疑問があるので筆者は約 4t の酸性平爐鋼塊 (Ni-Cr 鋼) に就て測定を行った。鋼塊は鑄造後放冷して約 24 時間後に鑄型から抜き取り、直に石鹼水を以て冷却しつつ 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水素分布の測定を行った。

又窒素の分布に就ては Herwig⁹²⁾ Diergarten 及 Eilender⁹³⁾ Körber 及 Thanheiser⁹⁴⁾ 等の文献があるが小



鋼塊の場合が多いから水素と同時に分析を行ひ、尙参考の爲 Dickenson 法⁹⁵⁾ に準ずる珪酸鹽抽出法⁹³⁾ でサンドの分布も試験した。それ等の結果は第 22~24 圖に示す通りである。

水素の分布を示した第 22 圖に依れば鋼塊の周邊部 C は鑄込後の冷却中に水素が逸出する爲最も低値を示し、その範圍は表面より 20~30mm に及んでゐる。それより内部に至れば急に水素含量を増加し一般に 3.5~6.5cc/100g となつてゐる。而して比較的急冷されて水素の逃げ得なかつた E 部は、稍緩徐なる凝固をする中胴部 B よりも多量の水素を含んでゐる。更に凝固の遅れる輪狀ゴースト以内

の部分即ち D は本體内部としては最も水素含量が少くなる傾向が見える。但しこの部分は微小割疵が多いのでその割疵部に在る水素は試料切斷の際に逃げ去るから全體としての水素含量は必ずしも少いものか否か疑問である。又鋼塊の頂部 A は押湯鑄型中の水分と熔鋼内部より逸出して來る水素の影響を受けて鋼塊全體を通じて最も多量の水素を含有する。本實驗は 4t の鋼塊であるが一層大鋼塊の場合も大體これに準ずるものと推定される。

第 23 圖は窒素の分布を示したもので水素と同様に頂部 A と急冷され易い底部 C が最も多量である。稍遅れて凝固する中胴部は廣い範圍に亘て著しき低値を示し凝固の際にその多量が逃げ去たものと觀られる。かくの如く窒素量の變化が著しいのは、凝固に際して熔鋼の窒素が水素よりも遙に逸出され易いことを示すものであつて既に Klinger⁸⁰⁾ 及 Ameen⁸¹⁾ 等が熔鋼の凝固過程で發生するガスは CO, N₂ 及 H₂ の順であると述べたことに一致してゐる。尙凝固してからの鋼中窒素は最早水素のやうに擴散逸出し難いから、鋼塊周邊部の窒素量がその内部に比して僅少とならない。

鋼塊のサンド分布は既に報告⁹⁷⁾ したものと同様に底部内層に多く次で頂部外層に向た範圍が他の部分よりも多くなつてゐる。

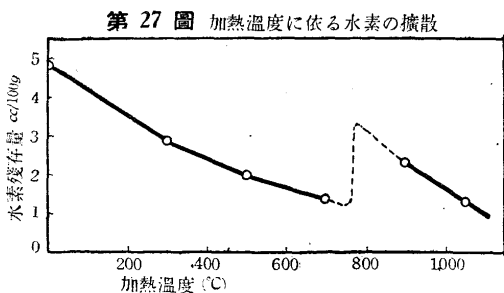
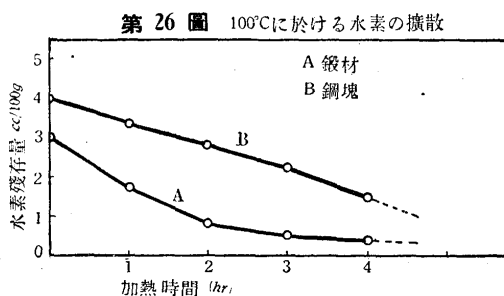
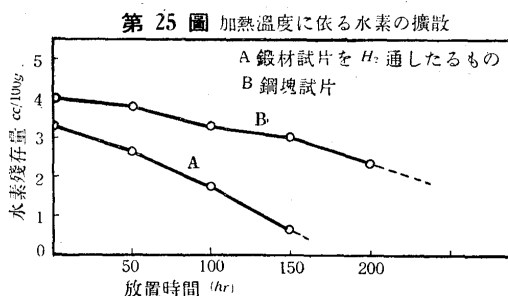
III 鋼材中の水素の擴散

1) 要旨 鋼材中の水素が擴散逸出することは既に分析試料採取法の項で述べた通りであるから鋼塊に種々の熱處理を行へば次第に減少して行く筈である。事實鋼塊を單に鑄込後常溫迄冷却したのみで、前項に示す如くその周邊部は著しく減少した水素含量となつてゐるから、鋼材の水素は鋼塊又は熔鋼の水素量とは非常に違つたものになる鋼中の水素が擴散逸出する傾向のあることは既に能く認められてゐることであるが、その速度又は低溫度に於ける擴散に關しては未だ誤認されてゐる點も見られる。

即ち Lewkonja 及 Baukloh¹⁶⁾⁹⁸⁾ は水素ガスが 700°C 以上で鐵中を通過すると述べ Charpy 及 Bonnerot¹⁴⁾ は 350°C 以上で起ることを報じ、矢島氏⁶⁰⁾ も當初の實驗に於ては鋼中に含まれた水素は 500°C 以上で無ければ認め得る程度の擴散は起らないことを述べてゐる。然るに Bardenheuer 及 Ploum⁵⁾ Drescher 及 Schäfer²⁴⁾ 等の實驗に依れば鋼中の水素は常溫乃至 100°C でも容易に擴散してゐるし又筆者も分析試料採取法の實驗でこのことを認めた。その他酸洗ひ等の方法で含まれた水素は常溫

でも擴散逸出することは能く知られてゐる。而して鋼塊中の水素が擴散する温度並にその難易を知ることは、鋼の水素を考究する上に極めて緊要のことであるから茲に二三の實驗を行つてみたのである。

2) 實 驗 先づ Bardenhever 等の實驗を検證する爲に水素を含ませぬ鍛材から直徑 15mm の丸棒數箇を作り 1,000°C で3時間水素氣流中に加熱したる後急冷して一定の水素を含ませ、これを常溫に放置して残留水素量を分析した結果は第 25 圖 A の通りで常溫に於ても容易に逸出することを知た。この實驗は鋼中に人爲的方法で水素を吸収せしめたものであるから、次に製鋼作業で自然に含有された水素の擴散を知る爲に水素を含む鋼塊試料から水冷しつつ切り出して上記と同様に試験した成績は第 25 圖 B の通りである。即ち擴散速度は鍛材に於けるよりも稍遅いが、この場合も水素は常溫で擴散し得ることが判た。



次に温度を 100°C 附近に上昇せしめた場合の試験として、水素を含有してゐる鋼塊及鍛材より試片を切り出して 100°C の空氣浴槽中に保持して残留水素量を測定した成績は第 26 圖の通りである。

即ち常溫のときよりも遙に短時間で擴散すると共に鍛材

の水素は鋼塊よりも逃げ易いことを知た。以上の二試験で鋼中の水素は常溫附近でも徐々に逃げ去り 100°C 附近になれば常溫の數 10 倍の速さで擴散することが明らかになった。

次に温度を上昇せしむるに従ひ擴散速度を増加するものかどうかを知る爲に、水素含量の略一定した鋼塊の一部から 45×45×85mm の角型試材數箇を作り 300~1,050°C に豫熱された電氣爐に入れて1時間加熱したる後急冷して表面から 15mm 以内の部分を取り出して殘存する水素量を測定した結果は第 27 圖の通りである。

即ち温度が上昇するに従ひ略直線的に水素の擴散は速かになるが變態點附近に不連續部があつて 1,000°C 以下では變態點直下の 700°C 附近が最も擴散が早い。このことは Baukloh 及 Guthmann¹⁷⁾ が高温高压の水素ガスを C0.7% 以下の鋼に擴散せしめた場合に得た結論と一致するものである。

3) 考 察 鐵に水素ガスが吸収される温度は約 400°C 以上であると測定されてゐるから、分子狀態の水素ガスが鋼の中へ擴散して行くのもこの温度以上となるべきで、Lewkonja 等が 700°C 以上で初めて顯著なる擴散をする報告したのも至當である。即ち水素ガスが鐵中に浸入するには必ず原子狀態に變化しなければならぬ⁹⁹⁾それが爲には鐵の表面で水素分子が熱解離を起して原子になる必要がある¹⁰⁰⁾。従て低い温度では水素ガスが原子に分解し難いから鐵中に浸入することも出来ない。

然るに一旦鋼中に固溶された水素は鐵結晶内に原子狀態で存在するものと考へ得るから非常に低い温度でも擴散して差支へ無い。言ひ換えれば鋼中に在る水素の大部分が原子狀態のもつれば酸洗ひの場合と同様に常溫乃至 100°C の低温でも自由に擴散し或は逸出することも出来る譯である。従て鋼材中の水素は製鋼作業の各過程に於て絶えず擴散逸出してゐるもので、唯低温ではその速度が遅いから鋼材の表面に近い部分のみが多く逃げて内部は逃げ難いだけである。

以上の如く鋼中の水素は原子狀態で擴散するもので分子水素は原子狀態に解離して後に擴散するものと解釋すれば鋼塊の水素が鍛材の水素に比して逃げ難いことも理解される。即ち鋼塊は鍛材に比して結晶粒界に間隙が多く且微少割疵も多いものであるから、水素の一部はそこに析出して分子狀態又はそれに近い狀態の水素となつてゐよう。又鋼中の水素は通常結晶中を通るものであるから¹⁷⁾間隙部に析

出してゐる分子状の水素は一旦鐵に固溶して後に擴散しなければならぬ。従て低い温度ではこの固溶現象が起り難いから一般に鋼塊の水素は鍛材よりも逃げ難くなる。この外鋼塊の水素は偏析成分と準安定の化合物を作てゐることも考へ得るが、その場合も原子状態の水素で無いから擴散することが困難であらう。

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擴散逸出するが、低温ではその速度が遅いから表面に近い部分が能く逃げて内部は稍逃げ難い。又温度上昇と共に擴散速度を増すが、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下に於ては變態點直下が最も速かであり且鋼塊の水素は鍛材に比して逃げ難い傾向がある。

IV 鍛材の水素含量 前述の如く鋼中の水素は擴散逸出し易いから鋼塊の水素はその後の鍛鍊工程に於て著しく減少して行くものである。従て鋼材の水素量を常に鋼塊中の水素量を以て推定すべきで無く寧ろその後の熱的取扱ひの經歷に左右されるものが多い。鋼塊に於て水素量が多かつたものも形状が小さく且熱的取扱ひを長時間受けたものはその水素量が著しく輕減される。従て一般に鍛材の水素量は廣い範圍に亘て異なるものであるから、茲に二三の實測例を示して参考に資する次第である。先づ約 20t の鋼塊より同一の製品を作る稍肉厚の鋼材に於て、鋼塊より製品に至る間の水素量を各異れる鍛材に就て分析した成績を例示すれば第 28 表の如くである。但し分析試料は何れも鋼材の内層から採取した。

第 28 表 鍛材の水素含量

		水素含量 cc/100g	
鋼	塊	4.55	5.68
荒	押 後	3.62	4.15
荒	鍛 鍊 後	1.69	1.25
仕	上 鍛 鍊 後	0.90	0.50
調	質 後	0.15	0.45

即ち鍛鍊工程が進む程水素の含量は減少し、調質後に於ては $0.5\text{cc}/100\text{g}$ 前後又はそれ以下に減ずるのが普通である。即ち鍛鍊の前後に行はれる加熱又は冷却の際には稍容易に水素が擴散逸出するのであるから、鍛鍊工程が進む程鋼材の總加熱時間が増加して水素を減ずる譯である。第 28 表に示した鋼材は約 300°C 以上に加熱されてゐる總加熱時間が數百時間以上に及ぶのである。故に鋼材の水素は逃げ易いとは言ふものの少しく肉厚の材料になればその内部の水素を僅少とする爲には相當長時間高温度に保持される必要がある。又一般に特殊鋼材に於てはその加熱に費す

時間よりも冷却に費す時間の方が遙に長いから大部分の水素はその冷却時に逸出するのである。従て冷却を稍速かに行つた場合と緩徐に行つた場合とでは残存する水素量に相當の違ひが出来て来る。例へば同一の水素を有する二鋼材を 900°C に加熱して、一方を約 20 時間で 200°C 迄冷却したる場合の水素量は $1.35\text{cc}/100\text{g}$ であつたが 60 時間で冷却した他方のものは $0.60\text{cc}/100\text{g}$ に減じた。又一回の加熱で所定の形に迄鍛鍊したる後稍急冷されるやうな炭素鋼には水素含量も多い。

次に肉厚の特殊鋼材 ($\text{Ni}\cdot\text{Cr}$ 鋼) に就て調質前、即ち鍛鍊完了後の鋼材に就て水素含量を實測した一例を示せば第 29 表の如くである。但しこの場合も鋼材の表面に近い場所は水素が僅少で内部に行く程多量となるが、含量は鋼材端面より約 400mm の位置に於て肉厚の中心部より採取して分析した結果である。

第 29 表 調質前鋼材の水素含量 ($\text{Ni}\cdot\text{Cr}$ 鋼)

鋼材番號	水素含量 cc/100g	備 考
1	0.22	材試 良
2	.50	"
3	.35	"
4	.65	"
5	.75	"
6	.75	伸較不足
7	1.09	"
8	.80	"
9	.78	白點現出

即ち第 29 表に示す如く水素含量は $0.2\sim 1\text{cc}/100\text{g}$ の範圍に相違し、一般に水素の少いものは製品の成績は良好であるが多いものは材料試験の成績が不良であるか或は白點を生じ易い傾向がある。但し 9 の白點現出材は約 2 年経過したる鋼材を分析したものであるから、實際にはもつと多かつたと思はれるし且分析例も少いから白點と水素量との關係は未だ判然たることは言へない。然しながら水素含量の多い場合或は低温度で逸出し易い水素を多く含む鋼材は著しく靱性が劣てゐることは既に太田氏²⁵⁾の發表されたことであるし、それが白點の現出と關係あることも詳しく報告されてゐるので茲では多くを觸れないことにする。

要するに鋼塊の水素量は通常 $4\text{cc}/100\text{g}$ 以上であるがその後の熱間作業に於て次第に逃げ去て、製品になれば肉厚の鋼材でも $0.5\text{cc}/100\text{g}$ 或はそれ以下に減少することが多い。而してかかる微量の水素でも鋼材に種々の影響を及ぼすことが知られて來たのであるし、又鍛鍊の途中に於ける鋼材水素量も鋼塊のときに比すれば著しく少量となつてゐるので、今後鋼材に及ぼす水素の影響例へば白點との關

係などを考究する場合にはこれ等の點に充分留意すべきである。尙鋼材の水素はかくの如く微量であるから、それを正確に分析することが緊要であつて従來の熔融法の如くに0.0001% (1 cc/100 g) 近くの誤差を生ずるものを用ひて鋼材の水素を論ずることは出來難い。

V 總括 鋼材に含まれてゐる水素量に對しては種々の分析値が示されてゐるが従來の測定は誤差が多くて正確と認め得るものが少い。又鋼材に及ぼす水素の關係を論ずる場合にも過大の水素量を想定するものも多いので、これ等に對して略正確なる資料を提供する目的を以て造塊作業以後に於ける各過程の水素分析例を示した。

先づ鋼塊に於ける水素は凝固の際に比較的急冷される底部に多く中胴部は稍少い。又周邊部は凝固後の冷却過程で逃げ去る爲に著しく減少してゐるが頂部附近は鋼塊のうちで最も多量の水素を含んでゐる。窒素も略同様の傾向を示すがその偏析程度は水素よりも著しく且水素と違つて周邊部も多い。

鋼塊の水素はその後の製鋼作業中絶えず逸出して減ずるもので、一般に鋼中の水素は常溫でも擴散することが明らかにされた。但し常溫に於ける擴散速度は甚だ遅いもので内層の水素は逸出し難いが、溫度を上昇せしむるに従ひ容易となり、1,000°C 以下に於ては變態點直下が最も迅速である。

従て鍛鍊工程が進む程鋼材の熱間保持時間が長くなつて水素の擴散に有効であるから、肉厚の特殊鋼材に於ても鍛鍊完了時には1 cc/100 g 以下の水素の影響を減ずる。鋼材に及ぼす水素の影響を減ずるにはこの時期迄に出來得る限り逸出せしむることが必要であるが、緩徐冷却はこの目的の爲に甚だ有効である。但し鋼材の水素はその後の熱鍊作業でも減ずるものであつて、調質後は一般に0.5 cc/100 g 又はそれ以下に減少するのが普通である。鋼材の水素量はかくの如く減少するものであるから、その少量の水素を論ずるには正確なる分析法が必須のものである。

第 6 結 び

製鋼作業と水素との問題に就ては久しい間種々の研究がなされて來たのであるが、特に最近になつて鋼の缺陷と水素とが直接關係あるものとされて以來はこの方面の研究に非常の關心が拂はれてゐるのである。然るに従來の文献は鋼と水素との定量的關係に就て信頼し得る資料を與へてゐるものが少く、殊に熔解作業中に於ける水素の變化は殆ん

ど推定の範圍を出てゐなかつたがその主要なる原因は正確なる水素の測定が出來なかつたのに在ると觀られた。

依て筆者は先づ鐵鋼の水素を分析する正確なる方法を研究すると共に熔鋼又は鋼材の水素を分析する爲の試料採取法を考究し、それを用ひて各製鋼法に於ける水素含量の變化とその原因を知り併せて水素減少法に對する實驗と考察を行つた。又鋼塊を作つてから鍛鍊及熱處理を経て製品に至る間の水素含量の變化と水素の擴散に就ても實驗を行つた。

その實驗結果や考察の概要は各節に總括して述べたので茲には省略するが、要するに製鋼作業の改善にはこの種の研究が更に一層行はれる必要があつて現に筆者の屬する工場に於ては近年この水素問題を通して特殊鋼製造作業に關する種々の研究並に改良が行はれつつある。幸ひ日本學術振興會第 19 小委員會に於ては特殊鋼材の製造に關聯して水素に對しても綜合研究が行はれてゐるので各國に先んじてその徹底的解決の日も近きものと期待されるのである。

終りに本研究は株式會社日本製鋼所室蘭製作所に於て行つたもので、格別の好意を以て本研究を指導された會社當局及室蘭製作所長打越光保氏に深謝すると共に終始御懇篤なる御指導を賜つた改良部長黒川慶次郎氏に深甚なる感謝の意を表す。又研究遂行上種々有益なる御助言と御指導を賜つた依國一博士、吉川晴十博士、水谷叔彦博士及日本學術振興會第 19 小委員會に厚く感謝の意を捧ぐると共に實驗を援助された木村熊太郎、近藤八三、金森祥一、岩城尙武前川敏雄その他の諸氏に厚く御禮を申上ぐる次第である。

(以上)

参 考 文 獻

- 1) L. Cailletet: Comptes Rendus, 66 (1868) 847.
O. Reynolds: Manchester Lit. Phil. Soc., 13 (1874) 93;
J. Chem. Soc., 27 (1874) 546.
L. Cailletet: Comptes Rendus, 80 (1875) 319.
D. E. Hughes: J. Iron Steel Inst., 16 (1880) 227.
W. H. Johnson: J. Iron Steel Inst., 17 (1880) 662.
A. Ledebur: St. u. E., 7 (1887) 681.
- 2) F. C. G. Müller: Zeit. V. D. I., 23 (1879) 494
- 3) 鐵鋼の酸漬又は電氣分解に依る水素吸収に關する文献の一部
M. Bellati and S. Lussana: Zeit. phys. Chem., 7 (1891) 229.
A. Winkelmann: Ann. Phys., 17 (1905) 589.
S. Cowper-Coles: J. Iron Steel Inst., 78 (1908) III, 134.
J. Coulson: Amer. Electrochem. Soc., 32 (1918) 237.
T. S. Fuller: Amer. Electrochem. Soc., 32 (1918) 247.
T. S. Fuller: Amer. Electrochem. Soc., 36 (1920) 113.

- S. C. Langdon and M. A. Grossman: Amer. Electrochem. Soc., 37 (1921) 543.
- M. Bodenstein: Zeit. Electrochem., 28 (1922) 517
- C. C. Schmidt and Th. Luecke: Zeit. Physik, 8 (1922) 152.
- C. A. Edwards: J. Iron Steel Inst., 110 (1924) 9.
- L. B. Pfeil: Proc. Roy. Soc., 112 (1926) 182.
- G. Borelius and S. Lindblom: Ann. Phys., 82 (1927) 201.
- P. Bardenheuer and G. Thanheiser: Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 10 (1928) 323.
- H. Sutton: J. Iron Steel Inst., 119 (1929) 179.
- F. C. Lea: Proc. Roy. Soc., 123 (1929) 171.
- Schneckenberg: Heat Treat. and Forg., 18 (1932) 477.
- C. W. Briggs and R. A. Gezelius: Metals and Alloys, 6 (1935) 39.
- H. Bablik: Korrosion u. Metallschutz, 11 (1935) 169.
- W. Baukloh and G. Zimmermann: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935/6) 459.
- 4) F. Körber and H. Ploum: Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 14 (1932) 229.
- 5) P. Bardenheuer and H. Ploum: Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 16 (1934) 129.
- 6) A. Sieverts: Zeit. physik. Chem., 60 (1907) 129.
- 7) A. Sieverts and W. Krumbhaar: Ber. dtsh. Chem. Ges., 43 (1910) 893.
- 8) 岩瀬: 金屬の研究, 3 (大正 15) 3, 119.
- 9) E. Marten: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929/30) 407.
- 10) 岩瀬, 福島: 日本金屬學會誌, I (昭和 12) 4, 151.
- 11) 岩瀬, 福島: 日本金屬學會誌, I (昭和 12) 5, 202.
- 12) S. Heyn: St. u. E., 20 (1900) 837; 21 (1901) 913.
- 13) T. W. Richards and G. E. Behr: J. Iron Steel Inst., 75 (1907) 512.
- 14) G. Charpy and S. Bonnerot: Comptes Rendus, 154 (1912) 592.
- 15) G. Lewkonja and W. Bauk'oh: Archiv Eisenhüttenw., 6 (1932/33) 453.
- 16) G. Lewkonja and W. Bank'oh: Zeit. Metallk., 25 (1933) 309.
- 17) W. Bauk'oh and H. Guthmann: Zeit. Metallk., 28 (1936) 34.
- 18) H. S. Rawdon and others: Amer. Soc. Steel Treat., 10 (1926) 233.
- 19) 俵: 日本學術振興會第 19 小委員會報告 V.
- 20) D. P. Smith: J. Phy. Chem., 23 (1919) 186.
- 21) P. P. Cioffi: Nature, 126 (1930) 200.
- 22) F. C. G. Müller: St. u. E., 2 (1882) 531; 3 (1883) 443
- 23) E. Stead: J. Iron Steel Inst., 14 (1883) 114.
- 24) C. Drescher and R. Schifer: Arch. Eisenhüttenw., (1936) 327.
- 25) 太田: 鐵と鋼, 23 (昭和 12) 4, 354.
- 26) 萩原: 日本金屬學會誌, 2 (昭和 13) 8, 409.
- 27) H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenproz., 2 (1934) 246.
- 28) H. Bennek, H. Schenck and H. Müller: St. u. E., 55 (1935) 321.
- 29) F. Houdremont and H. Korschau: St. u. E., 55 (1935) 297.
- 30) H. Esser, W. Eilender and A. Bungeoth: Arch. Eisenhüttenw., (1934/5) 419.
- 31) I. Musatti and A. Reggiori: Rev. de Mét., 32 (1935) 531.
- 32) W. Wrazej: Bull. Iron Steel Inst., Nov. (1936) 17 A.
- 33) H. Diergarten: Metal Progress, 29 (1935) 51, 63.
- 34) S. Epstein: Metals and Alloys, 6 (1935) 160; 219.
- 35) R. E. Cramer: Metals and Alloys, 7 (1936) 23.
- 36) R. E. Cramer: Amer. Soc. Metals, (1937) 923.
- 37) E. H. Keller: Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 18 (1936) 227.
- 38) 本多, 廣根: 金屬の研究, 13 (昭和 11) 4, 121.
- 39) 本多, 廣根: 鐵と鋼, 23 (昭和 12) 6, 558.
- 40) 松山, 佐々川, 伊木: 鐵と鋼, 24 (昭和 13) 3, 234.
- 41) 川山, 伊丹, 荒木: 日本學術振興會第 19 小委員會報告 V.
- 42) 荒木, 室井: 同上報告 IV (昭和 12) 61.
- 43) E. Minker: St. u. E., 24 (1904) 23.
- 44) W. Herwig: St. u. E., 33 (1913) 1724.
- 45) F. Rapatz: St. u. E., 40 (1920) 1240.
- 46) E. Goutal: Rev. de Mét., (1910) 6.
- 47) A. Vita: St. u. E., 42 (1922) 445.
- 48) P. Oberhoffer and E. Piwowsky: St. u. E., 42 (1922) 801.
- 49) W. W. Scott: Chem. Meth. for Analy. Met. Products. (1928) 287.
- 50) F. K. Gerke and N. V. Zolotareva: Zavoiskaya Lah., 4 (1935) 19.
- 51) S. Heyn: Metallographist, 6 (1903) 39.
- 52) T. E. Rooney and G. Barr: J. Iron Steel., 119 (1929) 573.
- 53) J. Parry: J. Iron Steel Inst., (1873) 429.
- 54) G. Belloc: St. u. E., 28 (1908) 1116 and 1765.
- 55) T. Baker: Iron Steel Inst. Carneg. sch. memo., (1909) 219.
- 56) T. Baker: Iron Steel Inst. Carneg. sch. memo., (1911) 249
- 57) G. Charpy and G. Bonnerot: Comptes Rendus, 152 (1911) 1247.
- 58) P. Goerens: St. u. E., 30 (1910) 1514.
- 59) G. Allemann and J. Darlington: J. Frankl. Inst., 185 (1918) 161.
- 60) H. M. Ryder: Amer. Electrochem. Soc., 23 (1918) 197.
- 61) G. W. Austin: J. Iron Steel Inst., 85 (1912) 236.
- 62) F. Wüst: St. u. E., 30 (1910) 1686.
- 63) P. Oberhoffer and A. Beutell: St. u. E., 39 (1919) 1584.
- 64) L. Reeve: Amer. Inst. Min. Met. Eng., 113 (1934), Iron Steel Div., 82.
- 65) L. Jordan and J. R. Eckman: U. S. Bureau of Stand. Scie. Papers, 514 (1925).
- 66) 矢島: 鐵と鋼, 23 (昭和 12) 1, 40.
- 67) W. Hessenbruch and P. Oberhoffer: Arch. Eisenhüttenw., 1 (1927/8) 583.
- 68) W. Hessenbruch: Rev. de Mét., 26 (1929) 93.
- 69) W. Eilender and H. Diergarten: Arch. Eisenhüttenw., 4 (1930/31) 583.
- 70) R. Castro and A. Portevin: Arch. Eisenhüttenw., 9

(1935/6) 555.

71) F. Körber and J. Mehovar: St. u. E., 55 (1935) 914.

72) G. Thanheiser: St. u. E., 56 (1936) 1125.

73) H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenproz., 2 (1934) 248.

74) 岩瀬, 福島, 三井: 鐵と鋼, 22 (昭和 11) 10. 769.

75) F. R. Bichowsky and F. D. Rossini: Thermo-Chem. of Chem. Sub., 1936, New York.

76) A. Wiüster and E. Piwowsky: St. u. E., 47 (1927) 698.

77) W. Hare, L. Peterson and G. Soler: Amer. Soc. Metals, (1937) 889.

78) L. Baraduc-Muller: Iron Steel Inst, Carneg, Ach. memo., (1914) 216.

79) E. Piwowsky: St. u. E., 40 (1920) 773.

80) P. Klinger: Krupp. Mh., 6 (1925) 11.

81) E. Ameen and H. Willners: Jernkont. ann., 83 (1928) 195.

82) P. Bardenheuer: St. u. E., 53 (1933) 488.

83) C. H. Herty: Blast. Fur. Steel Plant, 17 (1929) 560 and 1034.

84) 俵: 鐵と鋼, 22 (昭和 11) 11. 837.

85) H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenproz., 2 (1934) 251

86) 荒木, 室井: 日本學術振興會第 19 小委員會報告 V

87) 柴田: 同上

88) H. Salmang and A. Becker: Glasstechn. Ber., 5 (1927/28) 520.

89) H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenproz. 1 (1932) 162.

90) H. Schenck: 同上 2 (1934) 250.

91) M. G. Fontoma and J. Chipman: Amer. Soc. Metals, (1936) 313.

92) W. Herwig: St. u. E., 47 (1927) 491.

93) H. Diergarten and W. Eilender: St. u. E., 51 (1931) 231.

94) F. Körber and G. Thanheiser: Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 14 (1932) 205.

95) J. H. S. Dickenson: J. Iron Steel Inst., 113 (1926) 177.

96) 小林: 鐵と鋼, 18 (昭和 7) 12. 1375

97) 小林: 鐵と鋼, 22 (昭和 11) 9. 688.

98) G. Lewkonja and W. Bankloh: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932/33) 453.

99) C. J. Smithells: Gases and Metals, London, (1937) 85

100) C. J. Smithells: 同上, p. 104.

高 速 度 鋼 製 法 に 就 て

日本曹達株式会社米子製鋼所 田 中 一

現在高速度鋼の如何に重要なかは申述べざるもありません。此處に自分は高速度鋼製造實地に當り體驗せし事項を述べさせていただきます。

配 合 電氣爐に於ける高速度鋼中の炭素の配合は最も困難とする處にして、配合に依り目的の炭素量は求め難く、又爐中分析を行ふには試料採取困難なり。此所に幾多の配合經驗に依り第 1 圖の關係ある事を得たり。今炭素 0.70% の高速度鋼を得んとせば合金元素(W, Cr, V, Co, Mo) の鐵合金を使用した場合

(地金炭素 + 合金鐵炭素 + カーバイト鋼滓浸炭量) = 目的炭素量
而しかゝる計算は机上論にして、炭素低き地鐵は熔解中に於て如何に脱酸したと云へ共、實際操業に於て充分脱酸する事困難に就き炭素量小なる地金は、炭素量大なる地金に比し脱酸困難なるは滿侖の 0.18% 以下にて操業すると同様其の酸化甚だし。

鋼湯中の酸化物の量は地金炭素量に反比例に近き状態にあると考へらる。

合金鐵中の炭素は之は依て酸化せられ計算配合より低くなるものと考へらる。依て第一圖曲線に配合する事に依り稍々規格通りの炭素量を得るに至りたり。

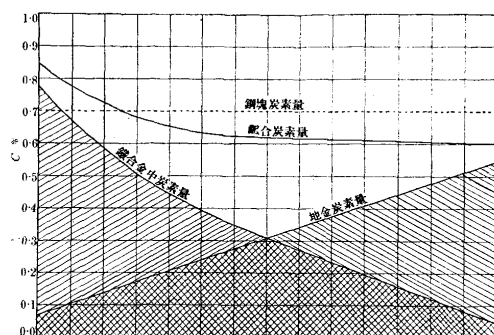
今高速度鋼中最も多量に使用する Fe-W に就て見るなれば、High-Carbon Fe-W 中には W_2C 又は WC の如き炭化物なり Low Carbon Fe-W 中に於ては主として Fe に結合せる FeW_2 の形にあり後者は前者より分解し易し、故に熔解中に於て等齊合金を造る上に於て High-Carbon Fe-W を避け、努めて Low-Carbon Fe-W を使用するを要す。又配合に於ても High-Carbon Fe-W を使用するは地金の炭素を低くする爲酸化多くをもしるからず。

而し現今の状態にては、到底希望品物を購入するは困難なる故

High-Carbon 鐵合金にても、電氣爐中に於て精練作業を高温度にて長時間精練する事に依り Low Carbon Fe-W 使用と異らざる結果を得たり。

第 1 圖に依り現在規格通り製品を造りますが、之は操業者の技術に依て脱酸程度、カーバイト鋼滓の強弱に依る浸炭量は一定せざるも大體第 1 圖の關係ある事を實驗したり。

第 一 圖 高速度鋼炭素配合圖



合金元素の加入順序 或學者の説に依れば Mo, Co. は酸化作用に依て失はれず、故に加入後直ちに熔解し差支へなき様述べらるゝも、自分は之に就ては考へさせらるゝ點あると思ふものなり。加入順序としては

1. Mo. 還元期に於て先づ難熔物たる Fe-Mo を加へる事に依て地鐵中に熔解するときは酸素を Slag 中に驅逐し、同時に熔鋼中に浸入せんとする酸素に對抗する特性ある故、Fe-Mo を加入するを良とす。