

13% クロム不銹鋼熔鋼中の水素含有量低下に関する実験

(日本鉄鋼協会第 29 回講演大会講演 昭 18. 4 於東京)

大 中 都 四 郎*・瀬 田 猪 左 雄*

EXPERIMENT ON DECREASING HYDROGEN CONTENT IN MOLTEN 13% CHROMIUM STAINLESS STEEL

Tosirô Onaka and Isawo Seta.

SYNOPSIS:--It is known that the molten high Cr steel is apt to make blow holes when it is cast, and this is due to its high H content. The authors confirmed this cause by comparing H content of 13% Cr stainless bath melted by arc furnace with that melted by high frequency furnace. The former was very high in hydrogen content and apt to make blow holes, but the latter was not so high and not apt to make them. But it is very difficult to decrease H content of the high Cr steel bath melted by arc furnace because of the properties of its melting process and the high Cr steel bath itself.

Therefore the authors attempted to decrease the H content by blowing Cl_2 or N_2 gas into steel bath, as already applied in light alloy melting. 100kg 13% Cr stainless steel scrap was melted in a 100kg high frequency furnace, and at first H gas blowed in it. After the H content became probably much as that of the 13% Cr stainless steel bath melted by arc furnace, Cl_2 or N_2 gas is blowed in for some minutes.

The authors made success in decreasing the H content by blowing Cl_2 gas in both. N_2 gas was not suitable. The mechanical properties of such steel were the same as those of normal 13% Cr stainless steel.

目 次

- I 緒 言
- II 13% クロム不銹鋼熔鋼のガス含有量
 - 1. 高周波爐製熔鋼と弧光爐製熔鋼とのガス含有量の比較
 - 2. 弧光爐製 13% クロム熔鋼の噴き易い原因を熔鋼中の水素含有量に歸する根拠
- III 窒素ガスに依る熔鋼の脱水素実験
 - 1. 実験方法
 - 2. 実験結果
 - 3. 材料試験成績
- IV 酸素ガスに依る熔鋼の脱水素実験
 - 1. 実験方法
 - 2. 実験結果
- V 結 言

I 緒 言

13% Cr 不銹鋼を熔製して鑄物を造る時は、鑄込みに際して噴き易いことが知られてゐるが、當所に於て、13% Cr 不銹鋼の複雑な鑄物を造つた時、全く同じ鑄型を用ひたにもかゝらず、これを高周波爐で熔製した場合には噴かないのに反し、これを弧光爐で熔製した場合には、噴き易いと云ふ現象が起つた。熔鋼が凝固した後も、鑄物巢等

これに關聯した問題は多々あらうが、兎に角この熔鋼の鑄込みの際に於ける噴く、噴かないの問題を解決する爲に、先づその原因を探究し、次いでこの原因を除去せんとして本實驗を行つたのである。

II 13% クロム不銹鋼熔鋼のガス含有量

1. 高周波爐製熔鋼と弧光爐製熔鋼とのガス含有量の比較

熔鋼を鑄込む時噴くと云ふ現象が起るのは、熔鋼中の O (又は CO), H, N の含有量に起因するのである。故に弧光爐製 13% Cr 熔鋼に於て、かくの如き噴き易いと云ふのは、これ等 O, H, N 含有量に高周波爐製熔鋼と特に異なる點がある爲と考へる。よつて先づ兩者の O, H, N 含有量を比較して見る。

第 1 表は高周波爐製熔鋼と、鑄込時に噴いて鑄込みを中止するに至つた弧光爐製熔鋼との O, H, N 含有量の比較を示すものである。

第 1 表の高周波爐製熔鋼と、弧光爐製熔鋼との出鋼前に於ける O, H, N 含有量の平均値を比較して明かなる如く兩者の O, N 含有量には差異はないが、H 含有量には非常

* 住友金屬工業製鋼所研究部

第1表 高周波爐製熔鋼と弧光爐製熔鋼との
O, H, N 含有量の比較 (重量%)

熔解 番号	[O]× 10 ⁻³ %		[H]× 10 ⁻⁵ %		[N]× 10 ⁻¹ %		備 考
	出鋼 前	鑄込 時	出鋼 前	鑄込 時	出鋼 前	鑄込 時	
高周波爐製熔鋼							
H1	34	—	67	88	244	237	再熔解
H2	41	—	71	69	251	—	同上
H3	—	—	63	64	482	363	同上
H4	—	—	59	66	334	304	同上
H5	—	—	48	69	162	307	同上
平均	38	—	62	71	295	303	同上
弧光爐製熔鋼							
E1	39	—	122	114	166	—	炭素鋼鋼屑より出發鑄込を中止するに至る
E2	41	—	121	121	291	—	再熔解 鑄込を中止するに至る
平均	40	—	122	118	229	—	
E3	54	—	67	74	255	—	炭素鋼鋼屑より出發噴かず

な開きがある。即ち鑄込時に噴いて、鑄込みを中止するに至つた弧光爐製 13% Cr 熔鋼の H 含有量は、高周波爐製のその約 2 倍である。故に鑄込時に噴くことに對しては一應 H が最も問題となると思ふ。

2. 弧光爐製 13% クロム熔鋼の噴き易い原因を熔鋼中の水素含有量に歸する根據

上述の如く H 含有量が特に多いと云ふことを、噴くと云ふ現象の唯一の原因としてもよいものか、どうか更に考へて見る。

O 含有量は高周波爐製熔鋼も、弧光爐製熔鋼も、何れも多いのであるが、13% Cr 不銹鋼なる故 O が低いことから考へれば當然であり、又熔鋼中に Cr が 13% もあれば、相當強い脱酸力を有すると考へられる故、O が噴くことに對して然程大きい影響を有するとは考へられぬ。

又 N も兩者共普通鋼に比すれば非常に多いが、高 Cr 鋼なれば當然 N の吸収多く、而してこの自然に吸収される N はすべて安定な形となる故、これも噴くことに對しては與らぬと思ふ。

第1表の鑄込みを中止するに至つた弧光爐製熔鋼 E2 は高 Cr 鋼々屑を再熔解して、13% Cr 鋼を熔製した場合であり、熔鋼の酸化は殆ど行はず、熔落後は還元のみ行つた熔解である。故に熔鋼の O 含有量は高周波爐製のものと同量であるが、H の吸収を非常に大ならしめてゐる。

E1 並びに E3 は何れも炭素鋼々屑を精鍊し、然る後 Fe-Cr を投入して 13% Cr 熔鋼としたものである。然し乍ら前者は熔落後酸化精鍊を行つた後、Fe-Mn の他に Fe-Si, Ca-Si を以て還元を行つたのに反し、後者は加炭を行つて強い酸化沸騰精鍊をなし、然る後 Fe-Mn のみにて脱酸を行ひ後は石灰石を用ひる等極力強い還元を避けて、出鋼直

前に Fe-Si を以て脱酸を行つたに過ぎない。これ等 2 熔解を比べて考へるに、前者 E1 に於ては、O 含有量低く H 含有量高く、又 E3 に於ては、反對に O 含有量高く、H 含有量低い結果となつて然るべきである。事實第1表に示す如く、E1 の O 含有量は高周波爐製熔鋼のそれと同量であり、H 含有量はその 2 倍である。又 E3 は O 含有量は非常に高いが、H 含有量は高周波爐製熔鋼のそれと同量であり、然も鑄込みに際して噴かなかつたものである。

これを要するに同じ弧光爐製熔鋼でも、還元精鍊を行つて H 吸収を高めるやうな場合には噴き易く、還元精鍊を行はず H の吸収を避けたやうな場合には噴かないやうである。

更に高 Cr 熔鋼が噴くのは、6~9 月の湿度の高い季節であり、又湿度の高い地方では、低い地方に於けるよりも噴き易いと云ふことも聞いてゐる。W. M. Farnthworth 及び E. R. Johnson¹⁾ 等も高 Cr 熔鋼は非常に H を吸収し易く Si が共存する場合に於ては更に激しく、高 Cr 熔鋼の噴くのは決して C-O 關係によるものではなく、全く H によるものであると云つてゐる。

これ等の事實を綜合して、13% Cr 熔鋼がその鑄込みに際して噴き易いのは H 含有量の多い爲であると考へるものである。

III 鹽素ガスによる熔鋼の脱水素實驗

上述の如く弧光爐製 13% Cr 熔鋼は H 含有量高く、爲に鑄込みに際して噴き易くなるのであるが、これは高 Cr 鋼である限り避け得られないものである。殊に高 Cr 鋼々屑を弧光爐によつて再熔解する場合等は、十分なる沸騰精鍊を行ひ得ないが爲に、脱ガスが行はれず H 含有量は非常に高くなる。炭素鋼々屑より出發するにしても、上記 E3 の如く相當無理な熔解方法に取らなければならない。

よつてこの高 Cr 熔鋼の脱水素問題を解決すべく、著者等は熔鋼中に Cl₂ ガスを吹込んで、脱水素を行ふ實驗を行つた。

この方法は輕合金の熔解に於ては既に行はれてゐる方法であるが、鋼の精鍊には未だ適用されてをらない。

1. 實驗方法

100kg の高周波爐によつて 13% Cr 不銹鋼々屑 100kg を再熔解し、該熔鋼中の H を Cl₂ ガスによつて追出す實

¹⁾ J. Iron & Steel Inst., 138 (1938) p. 295/303.

驗を行つた。熔鋼へのガスの吹込管は、アルミナ管に耐火粘土(珪酸アルミナ系, SK 31)を塗り、これを乾燥して用ひた。この吹込管をゴム管を以て、ガス容器の調節器に連結し、適宜ガスを吹込む、而して必要な時期にガスの吹込みを中止して熔鋼の試料を汲取る。尙 Cl₂ ガスの吹込みには簡単にドラフトを用ひた。

實驗は常に大體 1550°C (光高温計の読み)で行つた。

試驗事項は次の通りである。

(1) 水素分析 試料採取並びに分析方法は學振法によつたが、常に2個宛の試料を取り、その各々の分析結果の平均値を以て實驗値とした。兩者の間には大體 0.00002% 程度の相違があつた。

(2) 鋼浴分析 H分析試料を鑄込んだ後の杓中の殘湯を 35mm 角の割金型に鑄込み、凝固の状況を見ると共に、凝固後は C, Si, Mn, Cr, O, N の分析試料に供した。

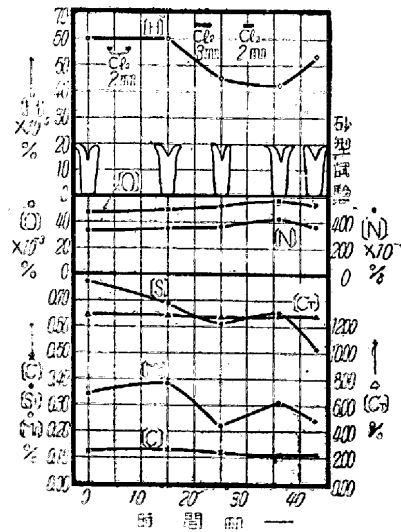
(3) 砂型試驗 實驗の途中に於ては、熔鋼中の H 含有量は定量出来ない故、實驗の大體の進行程度を知る爲に砂型試驗をなして實驗を行つた、爐前で行ふ普通の砂型試驗で熔鋼を汲出したまゝ、鎮靜せずに約 30φ × 40φ × 130mm の砂穴に流込んで、その凝固状況を觀察するものである。

尙これは必要に応じては破斷して破面の検査にも用ひた。

2. 實驗結果

第1圖は第1回の實驗の経過を示すもので本實驗は 13% Cr 不銹鋼々屑を高周波爐で再熔解し、その H 含有量を Cl₂ ガスによつて更に低下せんとして行つたものである。

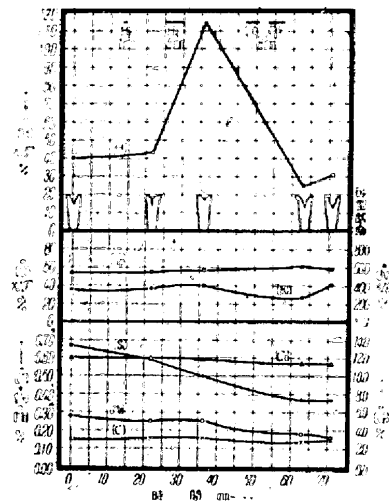
第1圖より解る如く熔落後最初の 17mm に



第1圖 鹽素ガスによる熔鋼の脱水素實驗(第1回)

Cl₂ ガスを 2mm 吹込んだのみでは、H 含有量に殆ど變化はなかつた。然し次の 10mm に Cl₂ ガスを 3mm 吹込んで 0.00060% から 0.00045% 迄低下せしめた。更に 2mm 吹込んで 0.00042% 迄低下せしめることが出来た。然しその後約 10mm 放置すると 0.00053% 迄増加してゐる。砂型試驗からもこの模様が察せられた。

O 含有量²⁾ は多少増加して熔鋼の酸化を示してをり、從て Si-Mn は減少してゐるが、C, Cr には殆ど變化はない、



第2圖 鹽素ガスに依る熔鋼の脱水素實驗(第2回)

N 含有量も多少増加してゐる。

該熔鋼を鑄型に注いで鋼塊としたものは健全なものであつた。

第2圖は第2回の實驗の経過を示すもので、本實驗に於ては初めに、H₂ ガスを吹込んで熔鋼中の H 含有量を弧光爐製 13% Cr 熔鋼中の H

含有量程度とし、然る後に Cl₂ ガスを吹込んでこの H 含有量を低下せしめたものである、

第2圖より解る如く、熔鋼の H 含有量を 0.00114% としたる後、これに 8mm Cl₂ ガスを吹込んで、H 含有量を 0.00025% 迄低下せしめることが出来た。實驗途中に於ても砂型試驗からこの變化の模様がよく解つた。

O, N の含有量及び C, Si, Mn, Cr の變化については前回と全く同様であつた。

該熔鋼も鑄型に注いで鋼塊としたものは、健全なものであつた。

上記2回の實驗結果より 13% Cr 熔鋼中の H 含有量は Cl₂ ガスを吹込むことによつて低下せしめ得ることが解つた、

尙 熔鋼中に Cl₂ ガスを吹込むことによつて、鋼材中に Cl が殘存する恐れがあるが、Cl の分析結果は「痕跡」³⁾であつた。

3. 材料試驗成績

Cl₂ ガスによつて H 含有量を低下せしめることは、鋼材の機械的性質に何等かの影響を與へるものではないか、と云ふことを明かにする爲に、材料試驗を行つた、上記2回

²⁾ O の分析は Al 鎮靜法によつたものであるが、該熔鋼は 13% Cr 熔鋼なるため、Cr₂O₃ 多量に存在し Al によるその還元が困難と思はれたので、Cr₂O₃ の定量を別に行つて見たが、その量は Al₂O₃ の量に比し無視し得る程度であつた。

³⁾ 此の微量の Cl の定量(定性)は非常に困難であり、使用する試薬、室中の雰囲気等に強く影響される。本分析はそれ程嚴密には行はれて居らない。故にこの「痕跡」の意味はこれより多くはないと云ふ意味である。

の実験によつて得た熔鋼は、それぞれこれを 50kg の鋼塊とし、それぞれ鑄造状態及び鍛造状態の試験片を採取し、試験に供した。第 2 表はその結果を示すものである。

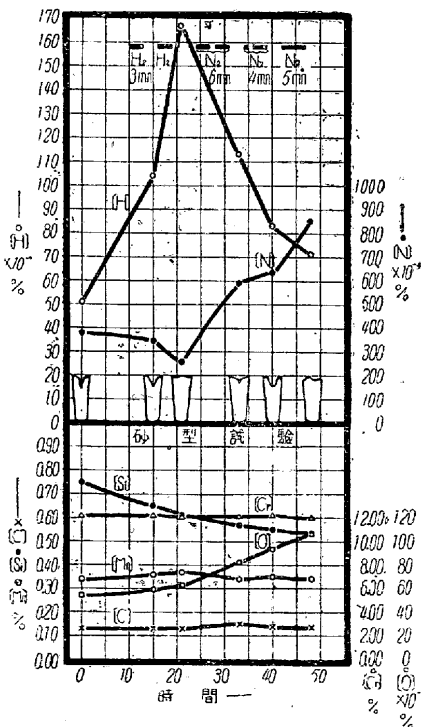
第 2 表 窒素ガスを吹き込んで H 含有量を低下した鋼材の材料試験成績

	降伏点 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸 %	絞 %	衝撃値 シャルピー kg/cm ²		硬度 ブリネル	熱 處 理
					7.9	7.9		
鑄造 第 1 回	53.2	79.0	24.3	63.3	7.9	7.9	201	950°C×2h→空冷 750°C×2h→空冷 950°C×2h→油焼入 700°C×2h→空冷
	50.6	68.6	26.9	64.5	6.5	6.5	200	
	54.6	72.8	24.3	59.5	7.7	—	209	
	54.6	73.8	26.0	64.5	8.7	—	213	
鍛造 第 2 回	50.7	70.4	26.5	65.6	7.3	8.1	207	
	50.0	69.5	28.0	64.8	8.1	8.0	201	
	53.2	73.0	28.0	64.5	7.0	—	209	
	54.6	73.8	27.1	65.7	7.0	—	212	
鍛造 第 1 回	57.2	75.6	26.3	74.5	21.1	—	219	
	58.4	76.2	26.6	74.5	16.8	—	222	
	59.8	76.2	27.1	73.5	20.8	—	217	
	59.2	75.4	25.7	72.4	18.1	—	214	
鍛造 第 2 回	57.8	75.4	26.0	73.5	15.1	—	217	
	59.2	75.0	27.7	73.5	15.2	—	219	
	—	—	—	—	—	—	—	

この結果は 13%Cr 不銹鋼の普通の成績と、同程度であつて Cl₂ による影響は認められない。

尙 Cl₂ ガスを吹込んだもの、砂型試料の破断面の初晶組織は、普通の 13%Cr 不銹鋼の程度に粗いものであつた。

IV 窒素ガスに依る熔鋼の脱水素実験



第 3 圖 窒素ガスによる熔鋼の脱水素実験 (第 1 回)

13% Cr 不銹鋼熔鋼中の H 含有量を、Cl₂ ガスを吹込むことによつて低下せしめ得るならば、人畜に無害な N₂ ガスを吹込むことによつても同じ様に H 含有量を低下せしめ得るかも知れない。もしそれが可能ならば、取扱ひが非常に便利である。その上 N 含有量をも富化せしめることが出来るなら

ば高 Cr 鋼としての性質を非常によくする譯である。かゝる考へのもとに、本実験を行つたのである。

1. 実験方法

実験方法は Cl₂ ガスに依る場合と全く同様である。

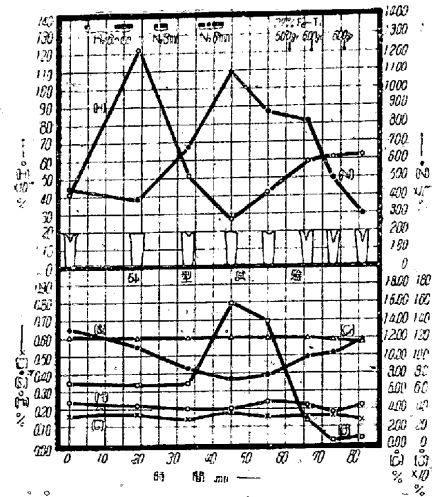
2. 実験結果

第 3 圖は第 I 回の実験の経過を示すものである。

第 3 圖より解る如く、0.00167% 迄富化した H 含有量を 6mn, N₂ ガスを吹込んで、0.00113% とし、次に 4mn 吹込んで 0.00083%、更に 5mn 吹込んで 0.00073% 迄熔鋼の H 含有量を低下せしめ得た。而して N 含有量は 0.0251% から順次 0.0593%, 0.0635%, 0.0854% と増加した。然し乍ら最初の N₂ ガス吹込み後、順次砂型試験の「引け」は良くなりつゝあつたにもかゝらず、最後の N₂ ガス吹込み後は明かに悪化を示した。該熔鋼を鑄型に鑄込んで鋼塊としたものも、全體に大きな気泡が散在し、且押湯も噴き上つて不健全な鋼塊であつた。尙 Cl₂ ガス吹込みの場合に比べると、N₂ ガス吹込み後 C, Mn, Cr の變化は、同程度であるが、O の増加が著しかつた。

云ふ迄も無く N の富化した砂型試料の破断面の、初晶組織は非常に細かいものであつた。

この実験にて N₂ ガスによる H 含有量の低下は、N₂ ガスに依つて反つて噴き易くなることが明かとなつた。これは E. W. Colbeck⁴⁾ 等の云ふ通りである。よつて第 2 回の実験に於ては、H₂ ガスを駆逐した後暫く熔鋼を放置して、N₂ ガスを逸散させ、更に又脱酸剤、脱窒剤と云はれる Fe-



第 4 圖 窒素ガスによる熔鋼の脱水素実験 (第 2 回)

Ti を投入して見た。第 4 圖は第 2 回の実験の経過を示すものである。第 4 圖より解る如く、0.00122% 迄富化した熔鋼の H 含有量を、3mn N₂ ガスを吹込んで 0.00051% とし更に 6mn 吹込んで 0.00027% 迄低下せしめ得たが、N 含有量は 0.0677% から 0.1092% 迄富化し、この間の砂

⁴⁾ E. W. Colbeck 及び R. P. Garner; J. Iron & Steel Inst., 139 (1939) p. 99/146.

型試験の模様も前回と全く同様最初は良くなり、後はHは減じてNの増加と共に悪化してゐる。

この熔鋼を約 13mm 放置した後では、N は放散されて、0.0873% 迄減少してゐるが、H は 0.00042% 迄増加してゐる。

次に脱窒剤として 27% Fe-Ti を 600g 宛 3 回に亘つて投入した所、N は 0.0817, 0.0498, 0.0297% と逐次著しく減少したが、H は 0.00057, 0.00061, 0.00062% と増加したに過ぎなかつた。砂型試験もこれらの變化の模様をよく示してゐる。

O は今回も前回同様 Cl₂ ガスの場合に比し、N₂ ガスの吹込みによつて著しく増加して居り、然もその程度は前回に比して遙かに大である。然し Fe-Ti の投入によつて、又激しく脱酸され、僅少乍ら、Si, Mn さへも還元されてゐる様である。C, Cr には前同様殆ど變化がない。

本熔鋼を鑄型に鑄込んだものは、健全な鋼塊であつた。

上述の如く N 含有量が激しく變動するにつれて、砂型試料の破断面の初晶組織も、N 含有量多ければ細かく、又少なければ粗く、全く N の含有量に左右されてゐる。

上記 2 實驗の結果より次のことが解る。即ち N₂ ガスを

吹込むことに依つて熔鋼中の H 含有量は低下せしめ得ても、熔鋼は H₂ ガス以外の原因に依つて反つて又噴き易くなる。その原因は 2 實驗共 N の富化と共に O 含有量が多くなり、又 N が減ずれば、O も減じてゐる故に明かにすることは出来ない。何れにしても N₂ ガスに依る H の驅逐は餘り好ましくない。

V 結 言

一般に高 Cr 鋼熔鋼はその性質上、又は精鍊方法の性質上 H 含有量が多くなり、爲に鑄込みに際して噴き易くなるが、この H は Cl₂ ガスを吹込むことに依つて、驅逐することが可能である。熔鋼中の H 含有量が高い爲に起る種々の問題の解決にもこの Cl₂ ガスを吹込むことを一つの方法として考へてよいと思ふ。真空熔解の様に複雑な設備や操作も必要としない利點もある。

尚 N₂ ガスの吹込みに依ることは餘り好ましくない。

本實驗は住友金屬製鋼所柳澤所長、室井研究部長の御指導と電気爐係菅田係長及び宮内氏の御協力とによつて行つたものである。又 Cl 等の分析は試験課細田氏に御願ひした。ここに記して皆様に厚く御禮申上げる。

デメチルグリオキシムを用ふるニッケルの 新迅速容量分析法

栗 田 常 雄*

A NEW RAPID VOLUMETRIC ANALYSIS OF NICKEL BY DIMETHYLGLYOXIME

Tuneo Kurita

SYNOPSIS:—A new operation called a "spot analysis" was proposed as a way of rapid determination of nickel with dimethylglyoxime solution. The method consists in titrating the weak acid solution (pH 6.7~6.8) of nickel solution with dimethylglyoxime standard solution at the ordinary temperature, the discrimination of the final point being made by the following method: The Ni⁺⁺ diffused out from the red Ni precipitate on the filter paper and the aforementioned standard solution cause a spotted line which is eliminated by the last one drop of the standard solution. This method was applied to Fe and Cu, which were turned out to the colourless complex salts inactive to dimethylglyoxime. Therefore the new rapid, simple and exact method may be applied to the determination of Ni contained in iron and steel, light alloys and copper alloys within about 10 min. including the time of the sample dissolution.

I 緒 言

鐵鋼中の Ni 定量法として一般に用ひられてゐるものに

は、デメチルグリオキシムを用ふる重量法、KCN を用ふる容量法及びこの兩者を合したる方法、即ち先づデメチルグリオキシムにて Ni を Fe 等より分離濾別したる後、これを酸に溶解し、次で靑化法を用ふる方法がある。

* 日立航空機大森工場化學分析室