

## 鋼中に於ける水素の挙動に就て(III)

(鋼中の水素に関する二三の問題)

(昭和 23 年 10 月本會講演大會講演の一部を含む)

河 合 正 吉\*

## ON THE BEHAVIOURS OF HYDROGEN IN STEEL (III)

(Some Problems of Hydrogen in Steel)

Masayoshi Kawai

Synopsis: Once the author has discussed about the solution and the diffusion of hydrogen in steel and about the cavity's effect on the behaviours of hydrogen in steel. (Tetsu-to-Hagane, vol. 36, 1950, No. 1, 23) Now, as one of applications of these investigations, he tried to estimate the quantity of hydrogen loss at the sampling in the course of hydrogen analysis of molten steel and to investigate the extracting temperature and time of hydrogen.

Then he tried to calculate the time necessary to remove hydrogen from steel by heating. Finally, he treated the problem of hydrogen escape from steel at the ordinary temperature.

## I. 緒 言

是迄は水素の吸収<sup>1)</sup>及鋼中の空隙の水素<sup>2)</sup>の拡散に及ぼす影響<sup>3)</sup>等基礎的な問題を取上げて論述して来たが、今回は其の應用として水素分析法の吟味、加熱に依る水素除去に要する時間の計算、常温に於ける水素逸出に關して述べる事とする。

## II. 熔鋼に於ける水素の挙動

水素分析法を吟味するに先立ち、熔鋼に於ける水素の挙動に就て考察する事とする。水素の挙動に就て考察する爲には、先づ熔鋼に於ける水素の拡散係数を知らなければならぬが、不幸にして著者の手許には之を見積るべき正確なデータがない。一般的に熔鋼中の拡散實驗が困難なる爲、他の元素に就ても拡散係数の求められた例は餘りないが、Mn 及 Si に就て測定された結果<sup>4)</sup>を参考迄に第 1 表に掲げる。

第 1 表

元素	D×10 <sup>3</sup> cm <sup>2</sup> /hr						
	C	Mn				Si	
温度 1000	1000	1200	1400	1500	1600	1480	1560
鋼中	0.97	7.5	0.34	—	—	—	—
熔鋼中	—	—	—	460 <sub>2</sub>	790	88	383

即ち Mn に關しては熔鋼に於ける拡散係数は鋼に於ける夫れの 1000 倍以上である。水素の凝固點附近に於ける δ 相に對する拡散係数は約 3cm<sup>2</sup>/hr と推定されるが、凝固點附近の熔鋼に對する水素の拡散係数を其の 30~40 倍と見ても 100cm<sup>2</sup>/hr となる。依つて此の値を熔鋼に對する水素の拡散係数の概數値として採用する事とする。

次に精鍊中の熔鋼、鋼滓及爐内氣相間の水素平衡に就て簡単な考察を試みる事とする。第 2 表及第 3 表に夫々平爐及電氣爐に於ける熔鋼中の H 量、鋼滓より抽出される H<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 量並びに氣相中の H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 及 O<sub>2</sub> 量の分析例<sup>5)</sup>を示す。

平爐と電氣爐とを比較すれば、氣相に於ては前者の方が H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> に關して高値を示すが、過剰の O<sub>2</sub> の存在の爲に H<sub>2</sub> は痕跡程度である。鋼滓に於ては酸性電氣爐の場合を除き H<sub>2</sub>O に關しては大差はないが、鹽基性電氣爐に於ては特に還元期の鋼滓より抽出される H<sub>2</sub> が高値を示している。水素が鋼滓中で如何なる状態にあるかは、未だ明かでないが、鋼中の水素に對しては恐らく全 H が關係するであろうから、全 H に就て兩者を比較すれば、鹽基性電氣爐に於ては精鍊の途中に相當高値を取る事がある様である。之は恐らく不注意な裝入物裝入に依る結果であろう。又兩者を通じて酸性鹽基性の場合を

\* 長崎製鋼株式會社 長崎製鋼所

第2表 平 爐

爐種	精 鍊 過 程	時 刻	熔 鋼		鋼 滓 %		氣 相 %			
			H <sub>2</sub> cc/100g		H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	
酸性	熔 落	2—30	3.5	0.0010	0.0482	tr.	10.7	5~6		
		6—30	2.2	0.0017	0.0292					
		8—30	2.5	0.0011	0.0151					
	差 物 前 ク ム 前 出 鋼 前	10—00	3.1	0.0021	0.0211					7.5
		11—00	3.6	0.0019	0.0361					9.5
		11—50	4.5	0.0004	0.0522					—
鹽基性	熔 落	10—15	2.7	0.0002	0.0301	tr.	9.7	5~6		
		10—50	3.2	0.0014	0.0331					—
	出 鋼 前	11—15	4.2	0.0016	0.0452					8.6
		11—30	5.5	0.0012	0.0643					—

第3表 電 氣 爐

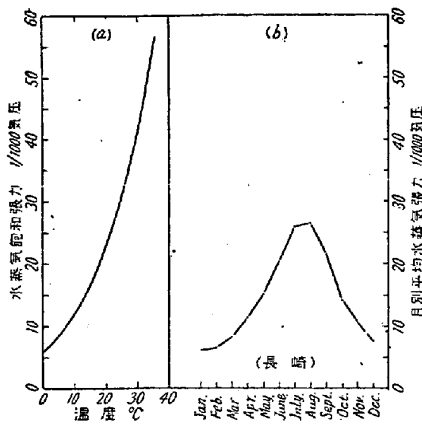
爐種	精 鍊 過 程	時 刻	熔 鋼		鋼 滓 %		氣 相 %		
			H <sub>2</sub> cc/100g		H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
酸性	差 物 落 出 鋼 前	2—38	2.9	0.0037	0.028	1.6	4.9	1.1	
		3—53	4.0	0.0008	0.013	3.4	5.8	1.9	
		4—27	6.0	0.0012	0.011	3.3	4.7	1.0	
		5—52	6.2	0.0008	0.015	0.5	7.2	3.0	
			6.2	0.0008	0.015	0.5	7.2	3.0	
鹽基性	I	8—40	7.5	0.0070	0.043	2.1	4.7	1.6	
		9—39	3.2	0.0048	0.020	2.0	4.4	1.1	
		10—35	5.5	0.0226	0.132	0.6	2.2	2.7	
		11—18	5.9	0.0407	0.091	0.7	2.1	1.4	
		11—40	6.7	0.0255	0.039	0.3	1.9	0.4	
	II	8—20	1.8	—	—	—	—	—	
		8—48	3.2	—	—	2.7	4.8	1.5	
		9—50	5.2	0.0074	0.054	—	—	—	
		10—20	5.3	0.0032	0.033	3.4	0.9	0.4	
		11—13	5.4	—	—	—	—	—	

比較すれば鋼滓中の全Hは酸性の場合に小であり、酸性電氣爐の場合特に然りであるが、熔鋼中のH量には大差はない。

以上の結果に就て定性的な考察を加えれば次の通りである。即ち平爐に於て氣相中の H<sub>2</sub>O が比較的大なるにも拘らず、鋼滓中の全Hが比較的小なる事は程度の差こそあれ精鍊の終期迄持続する熔鋼の沸騰効果と関係あるものと考えられる。次に氣相中の H<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O に関しては、平爐の場合には主として燃料中の H<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O が其の源であり、造滓剤等に偶々多量の全Hが含まれている場合でも、一時的には氣相の成分に影響を與える事はあつても、容易に新しい燃焼瓦斯に依つて置換されて了うであらう。然るに電氣爐に於ては、酸化期には比較的激しい CO の發生に依つて、或程度氣相の置換が行われるが、還元期に装入される造滓剤及差物より出て来る H<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O は相當量爐内に滞留する。此の爲に爐内氣相中の全Hは外氣中の夫よりも對 N<sub>2</sub> 比で極めて大である。

依つて平爐に於ては鋼滓は氣相より全Hの供給を受け、其の一部を熔鋼に與えるが、熔鋼の沸騰効果を相殺する程度鋼滓の全Hは平衡値よりも高くなつていものと考えられる。他方電氣爐に於ては、主として造滓剤及差物と共に鋼滓に全Hが添加され、之を熔鋼及氣相に與えるから鋼滓中の全Hは熔鋼中のHの平衡値よりは高目にあるものと考えて良からう。

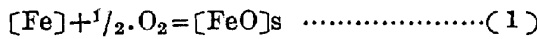
借て此の様な状態にある熔鋼が水素分析の爲爐外に取出される際鋼滓で覆われていれば水素の損失は上述の考察に依り問題にならないが、熔鋼の表面が裸の場合には水素の擴散係数が前述の様な高値を取るものとするれば、當然水素の逸出が問題となる。此の際水素の逸出に關して其の境界條件を支配する因子の中で最も重大なものは外氣中の H<sub>2</sub>O である。第1圖 (a) (b) に夫々各温度に對する飽和蒸氣張力及長崎に於ける月別平均蒸氣張力を掲げる。普通に考えられる最高の蒸氣張力としては 30°C で 100% の湿度の場合として約 0.04 氣壓を採用



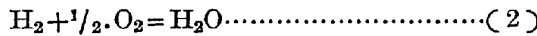
第 1 圖

する事とする。

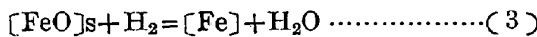
今外氣中の  $O_2$  の分壓を  $0.21$  氣壓,  $H_2O$  の夫れを  $p_0$  ( $\leq 0.04$  氣壓) として議論を進める。即ち熔鋼が蒸氣張力  $p_0$  なる外氣に接しても後述する様に直ちに  $H_2O$  と熔鋼との反應が起る譯ではなく、熔鋼に接した外氣層はほぼ溶鋼と等しい温度に加熱され、熔鋼表面は



なる反應に従つて酸化されて、接觸外氣層中の  $O_2$  は消費され其の分壓は低下するであろう。茲に  $[FeO]_s$  は熔鋼表面に於ける  $[FeO]$  を與えるものとする。 $O_2$  の分壓の低下に伴い、



なる反應は左に進み、外氣中の  $H_2O$  は一部  $H_2$  と  $O_2$  とに解離する。而して此の分解は又



なる反應に依り制限を受ける。更に接觸外氣層は周囲の外氣より擴散と對流とに依つて  $O_2$  の供給を受け (2) の反應に於ける  $H_2O$  の解離を阻害しつゝ、熔鋼の酸化を続けるであろう。斯くして  $[FeO]_s$  は増加するが、 $[FeO]_{Max}$  に達すれば遂に熔鋼の表面に主として  $FeO$  より成る鋼滓を生ずるであろう。而して此の鋼滓の生成は熔鋼内部への酸化の進行、即ち熔鋼に於ける  $O$  及  $Fe$  の擴散と、外氣よりの  $O_2$  の供給速度とに依るが、若し前者が比較的大ならば  $[FeO]_s$  の増加は緩慢であろう。然るに實際には鋼の成分にも依るが、比較的速かに熔鋼の表面に酸化膜の形成が見られるから、外氣よりの  $O_2$  の供給の大なる事が推論される。

他方 (1) (2) (3) なる反應に對しては、其の平衡恆數が次の様に決定されている。

$$\log K_1 (= [FeO] / P_{O_2}) = 10200/T - 5.500 \dots\dots(4)$$

$$\log K_2 (= P_{H_2O} / P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}) = 13164/T - 3.042 \dots\dots(5)$$

$$\log K_3 (= P_{H_2O} / P_{H_2} [FeO]) = 2964/T + 2.485 \dots\dots(6)$$

第 4 表

	温度 °C	
	1500	1600
$K_1$	13400	10900
$K_2$	23900	9730
$K_3$	1.78	0.89
$[FeO]_{Max} \%$	0.89	1.48

之等の恆數値及純  $FeO$  鋼滓で飽和された場合の  $[FeO]_{Max}$  の値を  $1500^\circ C$  及  $1600^\circ C$  に對して求めれば第 4 表の通りである。今  $[FeO]_s$  の初期値を  $0.05\%$  とし、之と平衡すべき  $P_{O_2}$  を (4) 式より求めれば  $3.73 \times 10^{-6}$  氣壓 ( $1500^\circ C$  に於て) となり、又  $[FeO]_s = [FeO]_{Max} = 0.89$  ( $1500^\circ C$  に於て) となつても  $P_{O_2}$  の平衡値は  $6.64 \times 10^{-5}$  氣壓であるから、接觸外氣層中の  $O_2$  は殆んど完全に熔鋼に吸収されなければ平衡状態に達する事は出来ないのである。而して第 3 表の  $K_2$  値より知られる様に、此の様な状態に於て始めて  $H_2O$  の解離が顯著になるのである。然るに上述の考察の様に接觸外氣層への  $O_2$  の供給速度が比較的大であるから、 $O_2$  の分壓は平衡値よりも遙に大であろう。斯くして反應 (1) の進行中は接觸外氣層中の  $H_2$  の分壓は殆んど無視し得る程度であり、此の間に熔鋼中の水素は盛んに逸出する事になる。唯此の際逸出水素が接觸外氣層中の  $H_2$ ,  $H_2O$  及  $O_2$  の分壓を變化させるが、外氣よりの  $O_2$  の供給は此の効果を打消して了うであろう。試みに接觸外氣層中の  $O_2$  分壓の低下が可成達成されて  $10^{-4}$  氣壓程度になつたととしても、(5) より  $1500^\circ C$  に於て

$$P_{H_2O} / P_{H_2} = 134$$

即ち  $H_2O$  の解離度を  $\delta$  とすれば

$$P_{H_2O} = p_0(1-\delta)/0.8$$

$$P_{H_2} = p_0\delta/0.8$$

$$P_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$$

より

$$\delta = 1/135$$

$$P_{H_2} = p_0/116$$

依つて  $p_0$  に最大値  $0.04$  氣壓を與えても

$$P_{H_2} = 3.44 \times 10^{-4} \text{ 氣壓}$$

となるに過ぎない。但し上述の計算には逸出水素の影響は無視した。斯くして

$$C_s = \kappa P_H^{\frac{1}{2}}$$

に於て  $\kappa = 25$  とすれば

$$C_s = 0.46 \text{ cc}/100g$$

が境界条件となる。茲に  $C_s$  は熔鋼表面のH濃度を與えるものとする。猶此の際水素の溶解度に及ぼす  $[FeO]$  の影響は無視するものとする。即ち外氣の蒸氣張力の最高と見做される場合でも此の程度であるから、普通の場合熔鋼の裸面よりの水素の逸出を概算する際には、境界条件としては熔鋼中の水素量が餘り小でなければ

$$C_s \doteq 0 \dots\dots\dots (7)$$

と置いて差支えないものと考えられるのである。

### III. 水素分析法の吟味

1. 試料採取時の水素損失 水素分析の際現在普通に行われている試料採取法には多くの疑問がある。鍛鋼材若しくは鋼塊の冷材等より試料を採取する場合には機械加工に或程度時間を掛けても、常温では擴散速度が小さいから水素の逸出は夫程問題にならないが、熔鋼より試料を採取する場合には、高温特に熔融状態に於ては前述の様に擴散速度が極めて大であるから、假令短時間であつても其の間の擴散に依る水素逸出が問題である許りでなく、凝固時には固相が出現すれば其の水素溶解度が約 40% 程度に低下する爲に、場合に依つては凝固面に水素氣泡を生じて、之が逸出する事もあるのである。然るに試料採取法の注意事項としては、水素逸出に對しては單に常温に於ける取扱いに觸れているのみである。P. Herasymenko<sup>5)</sup> は此の事情に着目して、試料採取後水素の逸出を完全に防止し得る様な装置を考察した。第5表は彼が同様な考慮が拂われている W. Hare<sup>6)</sup> の方法を併用して鑄鐵に就て水素分析を行つた結果である。之に依れば約半分の水素が凝固時に逸出している。他方小林氏<sup>7)</sup> に依れば凝固時の逸出水素を逃さぬ様にした真空採取法と、常用採取法とを比較した處、第6表の様に兩者の間には何等有意な差異は認められなかつた。即ち「試料採取時の水素の逸出は餘り問題にならない」と云う P. Herasymenko の結論とは全く反對な結果が得られたのである。

併し真空採取法では試料には例外なく大空隙を生じ、之が水素擴散、即ち水素抽出の妨害となる事は第2報で述べた通りである。又後述する様に常用採取法では操作の僅かな差違に依り分析値に大なる變動を生ずる可能性が多分にあるが、偶々比較された際の常用採取法が水素損失を最小ならしめる様な最適条件を満足していたのかも知れない。要するに兩法の比較に關しては新たなる見地に立つて再検討が加えられるべきものと考えらる。此の結論が出される迄は著者は P. Herasymenko の見解に従いたい。此の見解を裏附ける爲に、常用採取法に就

第 5 表

	W. Hare法	P. Herasymenko 法
	cc/100g	cc/100g
凝固時逸出水素量	5.0	4.0
残留水素量	3.5	4.2
全水素量	8.5	8.2

第 6 表

鋼種	時期	水素量 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	4.49	4.76
	出鋼前	3.58	3.44
Ni-Cr-Mo 鋼	差物前	4.05	4.26

き、試料採取の各段階に對して半定量的な吟味を行う事とする。

今試料採取操作を

- i) 熔鋼汲取より鑄型への鑄込迄
- ii) 鑄込終了より急冷迄
- iii) 急冷後水素抽出開始迄

の3段階に分けて考える事とする。最初の熔鋼中の水素濃度を  $C_0$  とし、各段階に於ける水素の平均濃度の減少率を夫々  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  及び  $\alpha_3$  とすれば、水素抽出直前に於ける試料の平均水素濃度  $C$  は

$$C = C_0(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)(1-\alpha_3) \dots\dots\dots (8)$$

で表わされる。以下之等の  $\alpha$  値の見積りを行う事とする。

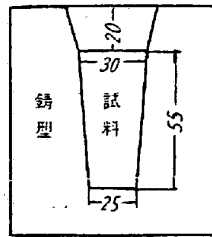
借て試料採取の第1段階に於ては、柄杓で熔鋼試料を汲取り、之に Al を添加してから鑄込を行うのである。鑄込を行う迄には少く共 10sec 間程度を必要とするが、此の間の水素の損失係數  $\alpha_1'$  を見積る爲には、Al 添加操作は條件を複雑にして計算を困難にする。依つて熔鋼が其の儘鑄型上に持つて行かれるものとして計算を行う。Al 添加の必要上熔鋼は裸の状態にあるから、水素逸出の境界条件は (7) 式で與えられる。簡單の爲に熔鋼は柄杓の中で深さ  $h$ , 斷面積  $S$  なる円錐の形狀をなすものとすれば  $t$  sec の間に

$$q \doteq Q_0 \times 2(Dt/\pi h^3)^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

又水素が逸出する事になる。茲に  $Q_0$  は熔鋼試料中の全水素量を表すものとする。依つて  $t=10$  sec,  $h=4$  cm,  $D=100$  cm<sup>2</sup>/hr とすれば

$$q \doteq Q_0 \times 2/4(100 \times 10/\pi \times 60^2)^{1/2} = 0.15Q_0 = \alpha_1' Q_0$$

上述の Al 添加の際の熔鋼の攪拌作用は更に此の水素損失を増加するものと考えられるが、此の影響は一應無視



第2圖 試料の寸法

する事とする。以上の計算より明かなる様に  $h$  を増加すれば、 $\alpha_1'$  は  $h$  に逆比例して減少する。次に柄杓から鑄型に熔鋼を鑄込む際の水素損失を考える。此の場合にも水素損失を正確な算式で求める事は困難であるが、鑄流の半径を  $r$  とし、平均の落下時間を  $t$  とすれば、鑄流を半径  $r$  なる熔鋼棒と見做して水素の逸出量を計算する事が出来る。第1報の(20)式より  $t_1$  を求めれば

$$t_1 = 200 / (r^2 / D) \times t \dots\dots\dots(10)$$

落下時間  $t$  は水素損失を少なくする爲には勿論可及的小にすべきであるが、之は鑄型の寸法に依つて制限を受ける。第2圖は標準の鑄型の寸法を示すが、鑄流の平均落下距離の最小限度は、5cm 程度と見て良からう。之より落下時間を見積ると、 $t \sim 0.1 \text{ sec}$  となる。今  $r = 1.2 \text{ cm}$ 、 $D = 100 \text{ cm}^2/\text{hr}$  とすれば

$$t_1 = 0.386 \text{ hr}$$

依つて第1報第6圖A曲線より

$$\alpha_1'' = 0.08$$

$\alpha_1''$  は  $t_1$  の値が小なる場合には  $t_1$  の増加に従つて急激に増大する。而して  $t_1$  は(9)式より  $r^2$  に逆比例し  $t$  に比例する。従つて  $\alpha_1''$  を小ならしめる爲には、 $r$  を大にし  $t$  を小にしなければならぬ。例えば鑄型の寸法を変更し平均徑を 5cm とし、高さを 5cm にすれば、 $\alpha_1''$  の値は 0.01 となる。

以上に依り  $\alpha_1$  の値は上述の例では

$$\alpha_1 = 1 - (1 - 0.15)(1 - 0.08) = 0.218 \dots\dots\dots(11)$$

併し採取条件を変更する事に依り、之を 0.10 以下にする事も可能である。

次に試料採取の第2段階に於ては鑄型中の水素損失を問題とする。先づ鑄型中で凝固が行われるが、金型鑄型中で半径  $a$  なる鑄塊の凝固に要する時間  $t$  は次式で表される<sup>6)</sup>。

$$t = (a/P)^2 (1-Q) \dots\dots\dots(12)$$

茲に  $P$  及  $Q$  は主として熔鋼の過熱温度の函数であるが、過熱温度を  $20^\circ\text{C}$  とすれば

$$P = 2.18 \text{ cm min}^{1/2}, Q = 0.589$$

依つて試料の平均徑を 3cm とすれば

$$t = 12.7 \text{ sec}$$

他方試料の水素濃度を  $C \text{ cc}/100\text{g}$  とすれば、之と平衡すべき氣相の水素分壓は

$$p = (C/X)^2$$

で與えられる。従つて之が1氣壓に達すると過飽和現象が起らないものとして水素氣泡の發生が可能となる。熔鋼の凝固温度を  $1480^\circ\text{C}$  とすれば此の温度に於ける熔鋼の  $\kappa$  は略々 25 であるから、 $C$  が  $25 \text{ cc}/100\text{g}$  以上にならなければ水素單獨の氣泡形成は起らない譯である。従つて普通の場合には水素氣泡の發生に依る水素損失は問題とならない。併し他の瓦斯例えば  $\text{CO}$  瓦斯、 $\text{N}_2$  瓦斯の氣泡が發生する様な場合には水素損失の問題となる事は云う迄もなく、最初の  $\text{Al}$  の添加は此の様な現象の生起を防止する爲に行われるのである。併し凝固が初まれば固相 ( $\delta$  相) の  $\kappa$  は液相の夫れの約 40% 程度に低下するから、固相中の水素の1部は液相中に移り、凝固の進行に伴い液相の水素濃度は上昇し、固相との接觸面に於て特に著しい水素の富化が起る。斯くして終には液相中の水素濃度に對する  $p$  の値が1氣壓を越える事も可能である。鎮靜された熔鋼が凝固終了前に例外なく明瞭な瓦斯放出を行うのは此の爲である。

以上の様な豫備的考察の下に鑄型中に於ける水素損失を考えれば、先づ刻々體積を減少しつつある熔鋼中の水素の擴散が問題であり、次に凝固した殼よりの熔鋼えの水素の移動、其の最終的結果としての凝固末期に於ける水素氣泡の逸出に注目しなければならぬ。猶此の場合の水素逸出は主として鑄型中に於ける試料の自由表面を介して行われるが、試料と鑄型との分離が凝固中に起れば、更に全周よりの水素の逸出も考慮しなければならぬ。以上の様な複雑な現象中に起る水素の逸出を計算に掛ける事は極めて困難であるが、一應次の様な考慮の下に概算丈を行う事とする。熔鋼としての自由表面並びに體積は時間と共に減少するが、之等に依る水素逸出に對する妨害効果は、固相より液相えの水素の移動並びに對流に依る水素逸出に對する促進効果と相殺されるものとして、凝固期間中熔鋼が凝固せず其の儘で保たれるものと見做して、自由表面よりの水素逸出量を計算する事とする。即ち(9)式を用い鑄塊の高さを  $H$  として

$$q = Q_0' \times 2(Dt/\pi H^2)^{1/2} = 0.05 Q_0' = \alpha_2' Q_0' \dots\dots(9')$$

唯此の際水素擴散が計算の條件通りに現象すれば、試料の頭部の水素のみが逸出する事になり、最後に水素抽出を行う部分の水素濃度には餘り變化がない筈であるが、此の見積りは上述の様な複雑な現象に伴う水素逸出の總量を、上述の様な簡単な模型で概算したに過ぎないので

あり、実際に鋼塊の水素分布を調査すると、水素は寧ろ頭部に偏析する傾向を示して居り、之は熔鋼の水素富化作用が顯著に働くものであると云う見解を裏書する事になるが、要するに上述の概算値は全體の平均濃度の低下を表わすものと解釋する。次に凝固殻が鑄型壁から分離し  $t'$  sec 後に水冷されるものとすれば、其の間の平均の擴散係数を  $0.8\text{cm}^2/\text{hr}$  とし、試料の平均徑を  $2.8\text{cm}$  とすれば

$$t_1 = 200 / (1.4^2 / 0.8) \times t' \times 1/60^2 = 0.0226t' \text{ hr}$$

依つて例えば  $t' = 20 \text{ sec}$  とすれば

$$t_1 = 0.452 \text{ hr}$$

となるから、第1報第6圖A曲線より

$$\alpha_2'' = 0.09$$

従つて

$$\alpha_2 = 1 - (1 - \alpha_2')(1 - \alpha_2'') = 0.135 \dots \dots \dots (13)$$

第3段階に於て急冷後の水素損失は、試料の兩端を切断するのに約 20min、側面の研磨に約 10min、分析装置に試料を装入後水素抽出開始迄に約 20min、各操作間の餘裕時間を加えて、所要總時間を 1hr とする。次に試料中の小空隙の影響及端面効果を考慮に入れ、同様の側面よりの水素の逸出に對する見掛けの  $D$  の値を  $0.0020\text{cm}^2/\text{hr}$  として  $t_1$  を計算すれば

$$t_1 = 200 / (1.25^2 / 0.0020) \times 1 = 0.256\text{h}$$

依つて前述の様にして、第1報第6圖のA B曲線の中間の値を取れば

$$\alpha_3 = 0.03$$

之を  $\alpha_1$  及  $\alpha_2$  と比較すれば殆んど問題にならない位小である。即ち冷間時の水素逸出防止に對する努力は、高温時の感知し得ない程度 of 操作條件の變動に依つて、殆んど打消されて了う事が推論される。

偖て以上の見積りに依り (8) 式が計算され

$$C = C_0(1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)(1 - \alpha_3) = 0.66 C_0 \dots \dots \dots (14)$$

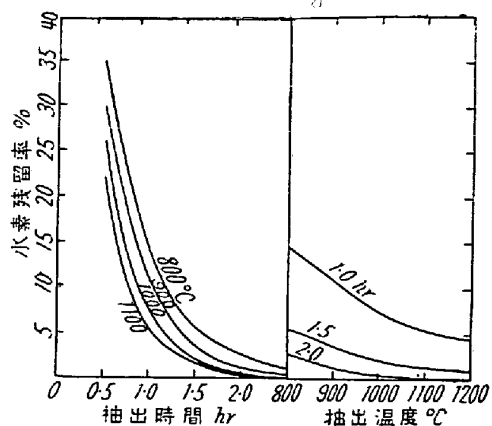
即ち上述の例では試料採取より水素抽出を開始する迄に約 35% の水素濃度の減少が見積られるのである。而も此の水素損失の大部分は試料が高温の状態にある短時間内に起るのである。勿論計算の基礎となつた境界條件(7)は夫程確實性はないかも知れないが、上述の結論たる高温時の顯著な水素逸出は、從來の水素分析法に重大なる警告を與えるものと云う事が出来よう。何となれば從來の水素分析法では、低温時の分析操作に就てのみ詳細な水素逸出防止に對する注意が述べられているにも拘らず、高温時の操作に就ては何等の注意事項も附記されていないのである。尤も高温時の操作は非常に制御し難いから、具體的な注意事項は記述に困難であらう。然し

上述の計算の中でも觸れて置いたが、例えば柄杓の深さを大にする事、試料の押湯の口を廣くして太い鑄流で鑄込み得る様にする事、試料の太さを或程度太くすると同時に凝固時間の延長を抑える爲に何等かの強制冷却を行う事等に依つて自動的に水素損失を小ならしめる事が出来るのである。

2. 水素抽出時間と抽出温度 水素分析法に於ては水素の抽出條件として  $800^\circ\text{C}$  に於ける 1~2 hr の抽出が規定されているが、此の條件は果して満足すべきものであるか? 第一に  $800^\circ\text{C}$  では普通の鋼は  $\alpha + \gamma$  の状態に在る場合が多い。成程  $800^\circ\text{C}$  に於ける  $\alpha$  相は更に高温の  $\gamma$  相よりも大なる擴散係数を有するが、第2報で述べた様に水素分析試料は鑄造の儘であるから多くの小空隙を包含して居り之が  $\alpha$  相に於ける擴散を妨害し、又擴散係数の小なる  $\gamma$  相には偏析した水素が滯留して水素の抽出を不完全ならしめる惧れがある。此の意味に於て抽出温度は  $\gamma$  域で行うべきである。次に抽出時間に關しては例の如く換算時間  $t_1$  を求めて吟味する事とする。試料の半徑を  $r_1$  抽出時間を  $t$  とすれば

$$t_1 = 200 / (r_1^2 / D') \times t \dots \dots \dots (15)$$

茲に  $D'$  は端面効果を補正した見掛の擴散係数を表わし、補正は 10% 増しとする。(15) 式を用い第1報第6圖より、試料中の水素の残留率と抽出時間及温度との關係を求めれば第3圖の通りである。但し圖では凡ての



第 3 圖

温度に於て均一なる  $\gamma$  相の状態で抽出が行われるものとした。之に依れば抽出温度  $800^\circ\text{C}$  の不適當なる事は前述の通りであるが、抽出時間 1~2 hr では特に其の下限に於て不充分である事が分る。高温抽出を行えば比較的短時間の抽出で済むが、操作上の困難も伴うであらうから標準の抽出條件としては、 $900^\circ\text{C}$  で 2hr 抽出を規定すべきであらう。

IV. 加熱に依る水素の除去

鋼塊及鋼片を高温に加熱すれば擴散係数が大となり、含有水素を逸出させる事が比較的容易になる筈である。唯水素逸出に對する境界條件として熔鋼の場合と同様な問題が起るが、此の場合は熔鋼の場合よりも一層大なる確實さを以て

$$C_s = 0 \dots\dots\dots(7')$$

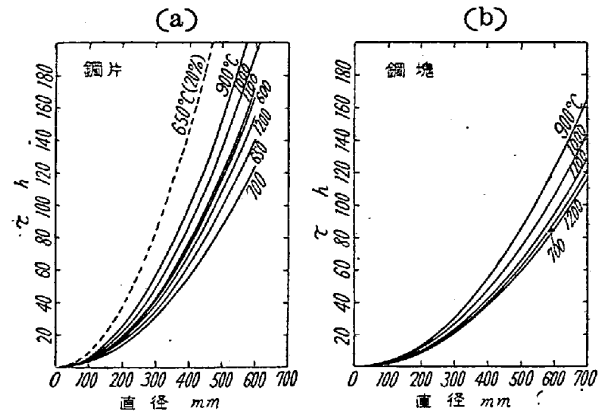
が結論される。

先づ定性的な事柄を述べれば、鋼塊中には空隙が多量に存在し、之が低温、特に $\alpha$ 域の温度では著しく水素擴散を阻害する事は第2報で述べたが、此の意味に於て水素除去を目的とする鋼塊の加熱は、均一な $\gamma$ 相の状態で行うべきである。鋼片の場合には、多くの場合空隙は殆んど消失しているから、第2報第1圖等より知られる様に略 600°C 以上になれば微小空隙中の水素は全體の水素に對して無視され、而も擴散係数は $\alpha$ 域の方が比較的大であるから、 $\alpha$ 域の上限で加熱する事が有利である。

擴散係数Dの決定の一つの應用として、此の数値を利用して、高温加熱の水素除去効果を數值的に求める事とする。即ち色々な温度及徑に對し鋼中の水素を半減せしむるに要する時間(半減周期) $\tau$ で此の効果を表わすものとして之を計算した。第4圖が其の結果を示す。但し鋼塊では赤材の加熱爐裝入の場合を對象として第6圖A曲線(第1報)を用い、鋼片ではB曲線を使用した。又參考迄に $\alpha$ 域で10%の水素が空隙中に固定されるものとして $\tau$ を求めたが、 $\tau$ の値は $\gamma$ 域の高温部と大差がない様である。併し普通の場合には水素の固定は更に多量に行われるであろう。又鋼片に就ては1200°Cの半減周期は、 $\alpha$ 域の620~630°Cの夫に等しく、900°Cの半減周期は $\alpha$ 域上限に相當する700°Cの夫れの略々2倍にも達する。白點を防止する方法の一つとして、650°C附近で等温焼鈍を行う事が擧げられているが、其の目的は云う迄もなく、此の温度に於て $\gamma$ - $\alpha$ 變態を終了せしめて變態應力が空隙中の水素壓に依る應力と重疊するのを防止する事にあるが、更に變態後の有効なる水素除去効果を發揮せしめる事をも之に附加すべきである。例えば低Ni-Cr-Mo鋼に於ては、偏析部迄含めて變態を終了せしめる爲に約40hrの等温保持を行い、水素を80%除去するには更に70~80hr等温保持すれば良い事が第4圖(a)の點線より知られる。

### V. 常温に於ける水素の逸出

常温に於ける水素の擴散係数は正確には決定し難い。第1報では實測値を半理論式で外挿して、常温に於ける

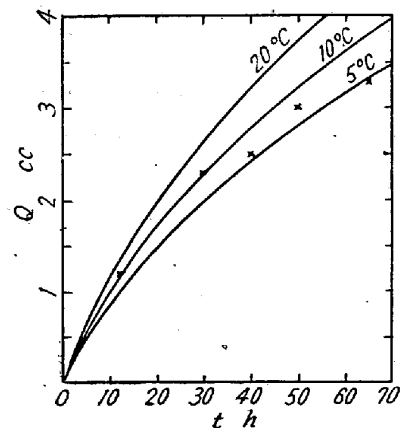


第4圖 鋼中水素の半減周期

擴散係数值を求め、之を第1報及第2報で實測値に適用吟味した。其の適否は明確には判明しなかつたが、水素逸出量の極めて大まかな見積りを行う爲には役立つ事を附記して置いた。著者は第1報(8)式の實用性を確認する爲に大型鋼片に就て次の様な實驗を行つた。即ち大型鋼片の新しい切斷面より逸出する水素量を時間の経過に對して實測した。他方半徑rなる圓の部分より逸出する水素量Qは時間tに對して

$$Q = (29/100)\pi r^2 C_0 (D/\pi)^{1/2} \{t_0 + t\}^{1/2} - t_0^{1/2} \dots(16)$$

で表わされる。但し鋼片の中心部は最初 $C_0$ なる水素濃度を有し、之が切斷後機械加工等の爲に $t_0$  hr 放置され、之より $t$  hr 経過する間に放出される水素量をQとする。又 $\rho$ は鋼の比重を表わすものとする。 $t_0 = 5$  hr,  $C_0 = 1.5$  cc/100g として各温度に對してQを計算し第5圖に示す。圖中(x)印は實測値であるが、實驗の精度、長時間中の温度の變動等の影響を考慮すれば、計算値との一致は比較的良好であると云う事が出來よう。



第5圖 水素逸出量

偶々横濱造船所に於て船用大型ディーゼル機關用組立式曲軸の燒燬に第6圖の様な氣泡が発見され、Lloyd協會は此の現象が燒燬操作の不良と何等かの關連を有するのではないかとの疑念を懷き、重大なる警告を發したが



第6圖 焼戻境界に現れた水素気泡

東日本重工業の稻生光吉氏を議長とする曲肘軸気泡研究委員会が設けられ、研究の結果気泡の発生は鋼中の水素の外気への逸出と云う普遍的な現象と関連するものであり、焼戻面に逸出する水素が焼戻境界に於て気泡を形成する事に他ならず、焼戻方法の良否とは全く無関係である事が明かにされ、協会より派遣された G. J. Thomas 氏の参加を見て此の事実が確認されたのである。著者は委員会の委員の一人として上述の拡散係数値を應用して曲肘軸の焼戻面よりの水素の逸出量を見積つた。以下其の結果に就て報告する。

先づ拡散方程式の計算を簡単にする爲に、焼戻部を焼戻無限円環と見做す。焼戻された半径  $a$  なる圓環(ジャーナル)に對して初期條件を

$$\begin{cases} (C_1)_{t=0} = r_1 J_0(\lambda_1 r) \\ \lambda_1 a = 2.405 \end{cases} \dots\dots\dots(17)$$

とする。此の場合の平均濃度  $\bar{C}_1$  は

$$\begin{aligned} \bar{C}_1 &= 1/\pi a^2 \cdot \int_0^a \pi r_1 J_0(\lambda_1 r) r dr \\ &= 2J_1(\lambda_1 a) / \lambda_1 a \cdot r_1 = r_1 / 2.36 \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

此の初期條件の下に拡散方程式を解けば

$$C_1 = r_1 J_0(\lambda_1 a) e^{-D\lambda_1^2 t} \dots\dots\dots(19)$$

依つて  $L$  なる長さの焼戻部の側面よりの水素の逸出速度  $dQ_1/dt$  は

$$dQ_1/dt = \pi L \rho D / 50 \cdot r_1 \lambda_1 a J_1(\lambda_1 a) e^{-D\lambda_1^2 t} \dots\dots\dots(20)$$

次に焼戻された内外径夫々  $2a$  及  $2b$  なる中空圓環(ウェツプ)に對して初期條件を

$$(C_2)_{t=0} = r_2 U(\mu_1 r) \dots\dots\dots(21)$$

とする。但し  $U(\mu r)$  は

$$U(\mu r) = J_0(\mu r) / J_0(\mu a) - Y_0(\mu r) / Y_0(\mu a)$$

で定義され、 $\mu_1$  は

$$U(\mu b) = 0$$

を満足する  $\mu$  の最小値を表わすものとする。特に  $b/a = 2$  なる時は

$$\mu_1 a = 3.123$$

となる。又此の場合の平均濃度  $\bar{C}_2$  は

$$\bar{C}_2 = \{aU'(\mu_1 a) - bU'(\mu_1 b)\} / \mu_1 (b^2 - a^2) \dots\dots\dots(22)$$

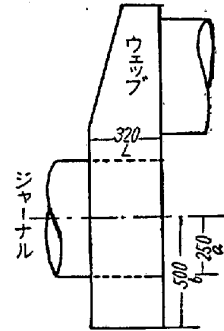
で表される。擴散方程式の解は

$$C_2 = r_2 U(\mu_1 r) e^{-D\mu_1^2 t} \dots\dots\dots(23)$$

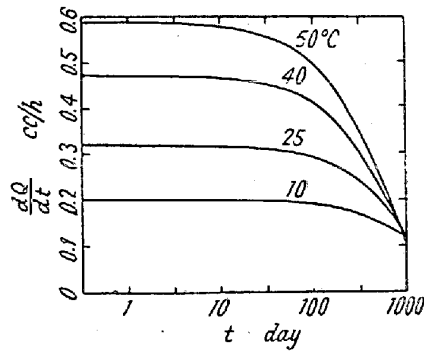
依つて長さ  $L$  なる焼戻部の内面からの水素の逸出速度  $dQ_2/dt$  は

$$\begin{aligned} dQ_2/dt &= \pi L \rho D / 50 \cdot r_2 \mu_1 a \{Y_1(\mu_1 a) / Y_0(\mu_1 a) \\ &\quad - J_1(\mu_1 a) / J_0(\mu_1 a)\} e^{-D\mu_1^2 t} \dots\dots\dots(24) \end{aligned}$$

従つて焼戻面に放出される全水素逸出速度  $dQ/dt$  は  $dQ/dt = dQ_1/dt + dQ_2/dt$  で表される。第7圖は問題となつた曲肘軸の寸法の一例を示すのであるが、之等の  $a, b, L$  の數値及水素の初期平均濃度を(25)式に代入し、各温度に於て  $dQ/dt$  の時間的經過に就て數値計算を行つた結果を第8圖に示す。第8圖より水素の逸出速度



第7圖 曲肘軸の寸法



第8圖 焼戻部えの水素の逸出速度の時間的經過

は極めて小であり、相當長期に亘つて逸出速度は略一定である。従つて焼戻面に於ては準定常状態が成立し、焼戻面境界に出て来る(油膜が境界を覆う場合には気泡となつて見える)水素の單位時間當りの量は  $dQ/dt$  に等しくなる。水素気泡の発生量に就て正確な測定は行われなかつたが、實測の情況より次の様にして概算する事が出来る。先づ氣温の高い程發生速度の大なる事が觀測されたが、擴散係数が温度と共に増大する事と一致し、第8



圖は此の傾向を明瞭に示している。普通に観測される気泡の直径は0.1~0.4mm程度であり、0.5~3sec間に1個位の割合で発生する場合が多い。又気泡の発生する箇所は多くの場合3~5であった。之より例えば直径0.3mmの気泡が1/2個/secの発生速度で両側の焼筋境界に對し8箇所に出現するものとすれば、水素の逸出速度  $(dQ/dt)_{ob}$  は

$$(dQ/dt)_{ob} = 4\pi/3 \cdot 0.015^3 \times 1/2 \times 60^2 \times 8 = 0.204 \text{ cc/hr}$$

となる。之を第8圖と照合すれば、観測値と計算値との一致は略々満足すべきものである事が分る。此の一致は曲筋軸の焼筋境界に出現する水素気泡が、曲筋軸本體より逸出した水素の気泡であると云う見解の理論的な基礎を與えたのである。

## VI. 結 言

第1報及第2報の應用として、水素分析法の吟味、高温加熱に依る水素除去効果の評價及常温に於ける水素逸出特に船用ディーゼル機關用曲筋軸の焼筋境界に現れる水素気泡に関する問題に就て論述した。

水素分析の際、試料を常用採取法に従つて採取すば試料が熔融状態にある時に、試料中の水素は多量の損失(場合に依つては添加)を受ける危険のある事が推論された。

又水素の抽出條件として規定されている  $800^\circ\text{C} \times 1 \sim 2\text{hr}$  は特別な場合を除いては不合理であり  $900^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$

の合理的なる事を結論した。次に第1報第6圖を利用し色々な径の鋼材に對し、色々な温度に加熱保持した時の含有水素の半減周期を求めて、加熱に依る水素の除去効果を表わす事としたが、特に鍛鋼片の場合には  $A_1$  點直下の温度に保持する事が非常に効果的である事が判る。常温に於ける水素逸出に就ては、先づ第1報に於て實測値を外挿する事に依つて求めた常温附近のDの値が略々使用に耐え得る事を確認し、曲筋軸の焼筋境界に現れる單位時間當りの気泡の體積の總和(標準状態に於ける)と、焼筋面への水素の逸出速度とを比較して、水素気泡が曲筋軸本體より逸出した水素の泡であると云う見解の理論的な基礎を與えた。(昭和26年3月寄稿)

## 文 献

- 1) 鐵と鋼, 36 (1950), No. 12, 21.
- 2) 鐵と鋼, 37 (1951), No. 1, 23.
- 3) M. Paschke u. A. Hautmann, Arch. f. Eisenhüttenwes., 9 (1935~36), 305
- 4) 學振 19 小委報告X (1940), 3  
小林佐三郎, 鐵と鋼, 25 (1939), 745.
- 5) Arch. f. Eisenhüttenwes., 14 (1940~41), 109.
- 6) Trans Am. Soc. Met., 25 (1937), 889,
- 7) 鐵と鋼, 前掲
- 8) 河合正吉, 昭和24年4月日本鐵鋼協會講演大會講演

## 投稿者へ御願ひ

御投稿の際附圖の書き方につき次の如くお願い致します。

1. 曲線の簡単な圖は墨でトレースして頂き、曲線上の單純な數字、文字は當方で活字を箆め込みますので鉛筆書きにお願いします。
2. 特に複雑な曲線圖は寸法を大きく曲線は肉太く墨でトレースして頂き、曲線上の複雑な數字、文字は、第1項の如く活字が箆め込められませんので、活字型の文字で肉太くきれいに墨書して頂きます(1/3乃至1/4に縮寫しても判然と讀めるように)。
3. 寄稿規程中の圖及寫眞は合計10個以内です、御嚴守願ひます。