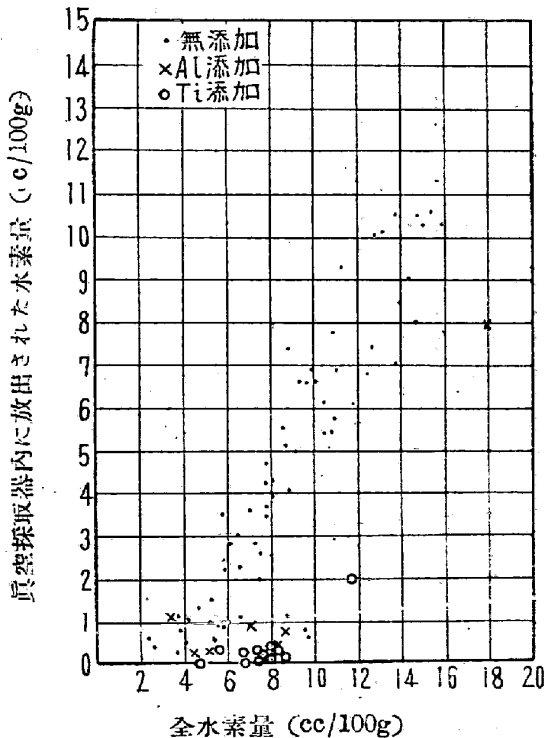


第 2 圖



第 3 圖 Al, Ti による水素固定効果

より発生する H_2 は、容器内に保持されるから之を分析し、次いで試料を取出して真空熔融法と改良された熱伝導度法に依つて H_2 を定量し、又 Orsat 装置に依り、 O_2 及び N_2 を定量した。

第 1 図及び第 2 図は実験経過に於ける [O], [H],

[N] 及び熔鋼温度変化を示す。又第 3 図は熔鋼中の全水素定量値と真空採取器内に放出された H_2 との関係を示し、熔鋼に添加した Ti の影響が示されている。

実験の結果得られた結論を列記すると次の如くである。

1. 熔鋼中の [H] は大氣中に脱出する傾向があり [H] の高い程この傾向が一層強い。
2. 硝子滓は H_2 に対して遮断的に働く。硝子滓の表面に水蒸気を吹付けても [H] の増加速度は緩慢である。
3. 塩基性鋼滓は H_2O を吸収し透過する。塩基性鋼滓の表面に H_2O を吹付けると [H] は急激に増加する。
4. [H] の高いとき熔鋼を覆う鋼滓を除去すると [H] を低めることが出来る。
5. この熔鋼を大氣に露出する脱水素法は同時に熔鋼の酸化と窒化を伴う
6. 現場作業に於いても出鋼直前の [H] と取鋼下試料の [H] を比較すると、出鋼操作に依つて [H] が減少することが多い。これも同様の原理に依るものである。
7. 0.3% 以下の Ti を添加した熔鋼の凝固時及び凝固以後に発出する H_2 は Ti を添加しないものと比較して著しく少量である。
8. 熔鋼と大氣とが直接に接触している場合の [H] の変化に関して理論的考察を試み、熔鋼と大氣との間に P_{H_2} 及び P_{H_2O} が連続的に変化する中間層を考え、 H_2 及び H_2O に関する定常状態を説明した。

(75) 熔鋼中の水素に関する研究 (III)

(鋼滓の含有水素の定量に就いて)

Hydrogen in Molten Steel (III). (Analysis of Hydrogen in Molten Slag)

日本特殊鋼 K.K. 研究所 工 澤 繁 樹

第 1 報及び第 2 報に於いて明らかな通り製鋼過程に於ける熔鋼中の [H] は鋼滓の作用を無視して論ずることが出来ない。嘗て小林博士が慧眼にも論及された様に、鋼滓の含有水素は熔鋼中の [H] と関係をもつと考えられる。著者の見解に縦えば、気相、鋼滓、熔鋼相互間に成立すべき H_2 , H_2O に関する定常状態は、鋼滓の H_2 , H_2O に対する諸特性を研究して始めて理解されるものである。鋼滓含有水素が問題とされる所以である。

従来の鋼滓含有水素の分析法を大別すると

1. 鋼滓を O_2 気流中で約 $800^\circ C$ に加熱し、生成する H_2O を定量する方法。
2. 鋼滓を真空中で $900\sim 950^\circ C$ に加熱する Herasy-

第2表 試料より生ずる蒸着物の陽起石の分析値に及ぼす影響

實驗 番 號	試 料	重 量 (mg)	投 入 時 刻	抽 出 條 件		抽出氣體 (cc)		空 值 (cc)	H ₂ 發生量 (cc)	溫度補 正係數	H ₂ (%)
				溫 度 (°C)	時 間 (分)	總 量	H ₂				
6A-1	陽起石 陽起石 陽起石 // // //	10.57	10 ¹⁰	1550	20	.456	.369	.060	.309	92.9	.242
6A-2		498.68	10 ³⁰	//	30	.497	.376	.091	.285	//	.0047
6A-3		13.66	11 ⁰⁸	//	30	.605	.516	.091	.425	//	.258
6A-4		6.22	11 ³⁷	//	30	.323	.280	.091	.189	//	.254
6A-5		18.27	12 ¹⁸	//	30	.666	.578	.091	.496	//	.225
6A-6		16.84	13 ²⁰	//	35	.665	.575	.105	.470	//	.231
6B-1	陽起石 還元起 陽起石 //	10.03	14 ¹⁵	1550	20	.460	.373	.070	.303	93.5	.254
6B-2		397.42	14 ⁴⁰	//	30	.215	.159	.125*	.034	//	.0007
6B-3		7.76	15 ¹⁶	//	25	.381	.318	.080	.238	//	.256
6B-4		5.31	15 ⁴⁵	//	20	.288	.231	.070	.101	//	.253

* Sr 箔容器の空値を含む。

第3表 鋼滓含有水素分析値の再現性の検討

熔 解 鋼 種	試料採 取時期	試 量 重 量 (mg)	抽 出 條 件		抽出氣體(cc)		空 值 (cc)		H ₂ 抽出量 (cc)	溫度補 正係數	H ₂ cc/100g	分 析 値 偏 差	
			溫 度 (°C)	時 間 (分)	總 量	H ₂	Sn 容 器	裝 置				cc/100g	平均値の %
SCr 90	還元期	560.39 633.90	1600	30	.302 .284	.240 .226	.022 .022	.063 .035	.155 .169	92.5 92.5	25.8 24.7	1.1	4.4
	還元期	400.63 773.62	//	40	.438 .449	.324 .390	.022 .022	.173 .106	.129 .262	93.5 93.5	30.2 31.7	1.5	4.9
SUP 6	還元期	512.09 441.95	//	30	.304 .227	.233 .174	.022 .022	.029 .029	.182 .123	92.5 92.5	22.8 25.8	7.0	24.0
	出 鋼	708.02 738.31	//	//	.254 .255	.195 .189	.022 .022	.070 .070	.103 .097	94.1 94.1	13.7 12.3	4.2	24.0
		601.95	//	//	.250	.206	.022	.078	.106	93.7	16.5		
SH 80 A	出 鋼	805.51 656.54 1007.77	//	20	.236 .255 .379	.187 .218 .290	.022 .022 .022	.030 .081 .081	.135 .115 .188	94.5 94.1 94.1	15.8 16.5 17.5	1.7	10.2
SCMo 85	酸化期	207.83 234.02	1500	25	.447 .504	.334 .432	— —	.022 .022	.312 .410	94.8 94.8	142. 166.	16.	10.4
	還元期	645.55 518.57	1600	30	.366 .306	.282 .215	.022 .022	.067 .033	.193 .160	92.1 92.1	27.6 28.4	0.8	2.9
SH 95	出 鋼	700.37 778.35	//	//	.330 .467	.277 .363	.022 .022	.000 .084	.255 .257	93.5 93.2	34.0 30.7	3.3	10.2
SH 85 B	酸化末	241.37 186.17	1500	40	.387 .347	.318 .264	— —	.128 .107	.190 .157	95.9 95.9	75.4 80.8	5.4	6.9
	還元初	586.02 651.72	1600	30	.316 .285	.249 .214	.022 .022	.078 .055	.149 .137	96.9 96.9	24.6 20.4	4.2	18.6
	差物前	576.86 658.20	//	//	.409 .378	.328 .303	.022 .022	.101 .064	.205 .217	93.2 93.2	33.4 30.7	2.7	8.4
		592.48	//	//	.325	.253	.022	.027	.204	93.2	32.2		
	出 鋼	516.21 489.28	//	//	.593 .355	.455 .310	.022 .022	.178 .056	.255 .232	93.0 93.2	46.0 44.2	1.8	4.0

menko 及び Dombrowski の方法.

3. 鋼滓を真空中で 1200°C に加熱する小林博士の方法等がある. 著者は鋼滓を真空加熱する方法を研究した.

最初は塩基性鋼滓を Ni ポートに収め温度を徐々に上昇せしめつゝ 1200°C まで真空加熱した. その結果塩基性鋼滓より発生する H₂ は 1200°C 以下の真空加熱に依つて尙完全に抽出されないと認められたので, 適当な抽出温度を決定するために次の実験を行つた. 黒鉛坩堝を使用する鋼の真空熔融装置に於いて, 坩堝中に天然産の含水鉱物例えば石膏, 陽起石, 石綿等の結晶を投入して真空加熱すると, 之等鉱物より発生すべき H₂O は黒鉛と反応して定量的に H₂ として抽出される. (第 1 表) 又この装置に於ける 1200~1900°C 間の H₂ 吸着特性を調べ, 真空炉内にて低温度で発生した H₂ が一部吸着されて炉温の上昇に伴つて再放出されることの無いのを確めた後, 塩基性酸化滓, 塩基性還元滓及び酸性鋼滓に就いて含有水素の抽出温度を検討したその結果是等の鋼滓の含有する水素は, 凡そ鋼滓試料の熔融温度以上に真空加熱して始めて実用的速度にて抽出を完了することが出来ると認められた.

第 1 表 天然産含水鉱物の真空熔融分析結果

試料	分子式	H ₂ % 理論値	分析 個數	平均 H%	H%範圍
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2.32	6	2.30	2.15~2.47
陽起石	H ₂ Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₄	0.246	5	0.23	0.21~0.26
石綿	H ₄ Mg ₃ Si ₂ O ₉	1.44	5	0.27	0.23~0.29

(註) 灼熱減量より求めた石綿試料の H₂ は 0.28%.

鋼滓を黒鉛坩堝中にて長時間真空加熱すると, 鋼滓の一部は還元されて Ca, CaC₂, Si, Fe, Mn 等の蒸着物を生じ真空炉の器壁内面は是等の蒸着物で覆われる. この蒸着物は試料より生ずる H₂ 又は H₂O を吸収する作用が認められたので, 装置を次の如く改めた.

1. 黒鉛坩堝の代りに Mo 坩堝を使用した.

2. Mo 坩堝の場合は試料より発する H₂O の分解が不完全であるから, 抽出気体を 600~700°C に加熱した Mn の層を通過せしめ $Mn + H_2O = MnO + H_2$ に依つて H₂ として抽出した.

第 2 表は Mo 坩堝を用いて塩基性酸化滓又は塩基性還元滓を真空熔融し, 引き続き陽起石標準試料を投入分析して, 鋼滓試料より発生する蒸着物の影響を調べた結果を示し, 試料投入後凡そ 100 min は蒸着物の影響が認められない.

この分析方法に依る鋼滓含有水素の分析値の再現性は第 3 表の如くである. 深い Mo 坩堝の製作が困難なために試料の秤取量が少く, 分析誤差が大きい, 製鋼過程に於ける鋼滓の含有水素の変化はこの分析誤差を遙かに上廻る有意性を示している. 溶解による持異性が明らかに表われていることは注目すべきである.

(76) 鐵鋼中の氣泡に関する研究 (III)

(キルド鋼の水素, 窒素による氣泡の發生)

Study on Blowholes in Iron and Steel (III)

(Effect of Hydrogen and Nitrogen Contents on the Blowhole Formation in Killed Steel)

住友金屬工業 K. K.

和歌山製造所技術部研究試驗課

理 藤 井 毅 彦

I. 緒 言

鐵鋼中に発生する氣泡の原因としては CO, 水素, 窒素ガスが考えられる. リムド鋼のように熔鋼の酸素濃度が凝固鋼に比して高く, 従つて CO の発生圧が大きい場合には主として CO によつて氣泡が発生すると考えて差支えがないが, セミキルド鋼, キルド鋼と熔鋼の酸素濃度が減少するに従つて熔鋼中の水素, 或いは窒素のように凝固鋼と熔鋼との溶解度に差のあるガスの影響も無視することが出来なくなると考えられる. CO による氣泡の発生に関しては Si, Mn, Al の脱酸剤につき種々の脱酸度と CO 氣泡の発生との関係につき第 2 報¹⁾に於いて述べ, これらの脱酸剤が或る一定量以上鋼中に存在しているときには酸素含有量が減少し, 従つて CO の発生圧が低くなり CO ガスは氣泡發生の厚因とはなり得ないことが判明した. 水素, 窒素による氣泡の発生に関してはリムド鋼では管狀氣泡が水素により, 中間氣泡は窒素により発生すると Hibbard²⁾等は主張しており, 又多くの研究者³⁾が氣泡發生の原因を明らかにするために氣泡内のガスの分析を行い, その主要成分は水素と窒素であることを認めている. さらに下川博士⁴⁾はリムド鋼からキルド鋼に到る脱酸度の異なる鋼塊の氣泡發生に及ぼす水素, 窒素の影響をしらべ, これらの発生圧が大になる場合には単独でも CO と同様な氣泡が発生し得ることを述べている. 然し乍ら工業用鋼の溶解時に含有している程度の酸素, 水素, 窒素量の場合には, いずれが凝固時の氣泡發生の主原因であり, いずれが副原因であるかは現在の所明らかでなく, 又種々の脱酸剤の脱酸度との関係も明らかでない. よつて種々の脱酸度の熔鋼中に水素, 窒素ガ