

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

スを吹き込み、それぞれのガスを含有させた後小鋼塊に
 鑄込み気泡発生状況をしらべ、その結果を CO による
 気泡の発生状態と比較してこの間の事情を明らかにし
 た。こゝにこの結果につき報告する次第である。

II. 實 験 方 法

試料の熔解は 100kg 塩基性高周波電気炉（炉床剤、
 マグネシア）を使用した。試料 100kg を溶解し、熔鋼
 の温度が 1600°C に達したときに脱酸剤（Si, Al）を種
 類及び量を変えて投入した。

投入後脱酸剤が十分に熔鋼中に拡散して脱酸作用をな
 した後、試料採取用杓で化学分析試料、水素分析試料、
 ハーター法酸素分析試料、窒素分析試料を炉中より採取
 した。その後直ちに 100kg 熔鋼のうち、25kg を黒鉛
 製坩堝（表面に硅砂粉を主成分とする塗型剤をぬつて黒
 鉛の影響を防いである）に注入し、16kg 鋼塊に鑄込む。
 さらに残りの熔鋼に水素ガス又は窒素ガスを 30 秒吹き
 込み、同様に試料採取後熔鋼 25kg を 16kg 鋼塊に鑄
 込み最終回も同様な操作を行う。かくして 1 熔解により
 水素、或いは窒素含有量を異にした鋼塊 4 本が出来るわ
 けである。尙この熔解中熔鋼の温度は常に一定に保つよ
 うにし、炉中では 1600°C に鑄込温度は 1600°~1550°C
 に保つた。

採取した化学分析試料は C, Si, Mn の分析を行い、水
 素分析試料は 800°C 抽出水素分析装置で分析を行い、
 酸素分析はハーター法で、窒素分析は比色法で分析した。

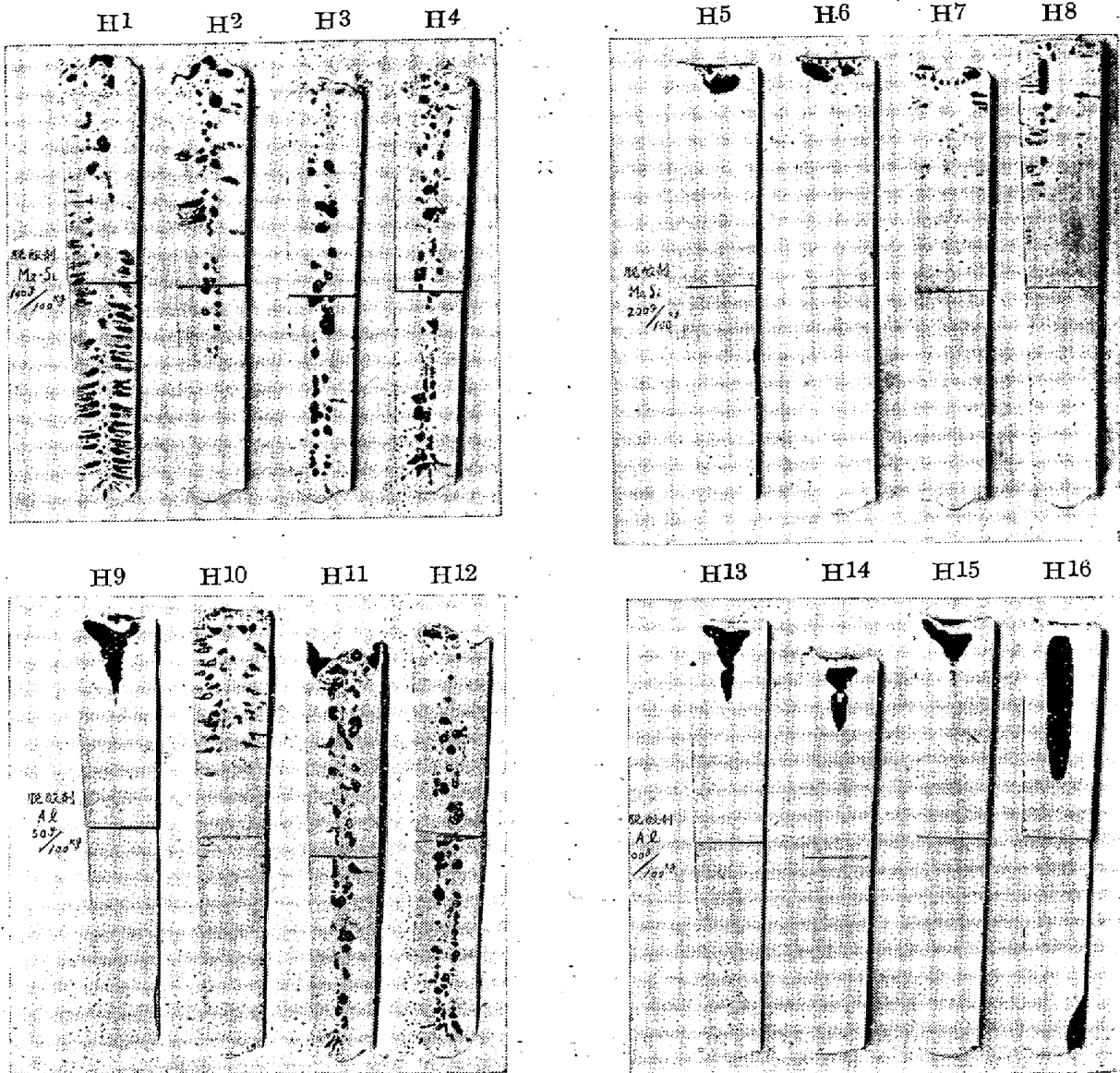
鑄込んだ鋼塊は縦に切断して研磨し、気泡の発生状況を
 調査した。

III. 實 験 結 果

以上の如き実験を行つて得られた結果のうち代表的な
 水素吹込鋼塊の成分を第 1 表に示す。H1~H8 の鋼塊
 は Si 脱酸鋼であり、H9~H16 は Al 脱酸鋼である。
 この成分では第 2 報の結果により Si; 0.10% 以上、
 Al; 0.01% 以上になれば CO により気泡が発生しない
 ものとしてよく又 Mn, 酸素, 窒素共に量が少なく、気
 泡発生の直接原因にはなり得ないと考えてもよい。第 1
 図にこの水素吹込鋼塊の気泡発生状況を示す。H1~H8
 は Si 脱酸の鋼塊であり Si 含有量は H1~H4 では
 0.10~0.13%, H5~H8 では 0.18~0.21% で CO に
 よる気泡は発生しない脱酸度であるが、いずれも水素を
 吹き込み水素含有量が $19\sim72 \times 10^{-5}\%$, $8\sim46 \times 10^{-5}\%$
 と上昇するにつれて気泡が発生している。然し乍ら脱酸
 度の大である H5~H8 の鋼塊は脱酸度の小である H1
 ~H4 の鋼塊に比して気泡の発生が少なく、後者が管状
 気泡から内部気泡へ発達しているのに比して前者はピン
 ホールでしかも鋼塊上部にのみ発生している。又 H9~
 9H16 は Al 脱酸鋼塊であるが、Al 含有量が痕跡の H
 ~H12 では、水素含有量が $13\sim36 \times 10^{-5}\%$ と増加す
 るにつれて、上部のみの気泡から全面気泡へと発達して
 いる。H13~H16 は Al 含有量が $18\sim33 \times 10^{-3}\%$ であ
 るので水素含有量が $12\sim57 \times 10^{-5}\%$ と増加しても気泡

第 1 表 水 素 吹 込 鋼 塊

鋼塊 番 號	脱酸剤 添加量 g/100kg	窒素吹込 時間 秒	鑄込 温度 °C	鋼 塊 成 分							凝固状況	気 泡 状 況
				C	Si	Mn	H ₂ ×10 ⁻⁵	O ₂ ×10 ⁻³	N ₂ ×10 ⁻⁴	Al		
N 1	Me-Si 100	0	1560	0.49	0.13	0.18	19	12	45	0	凝固末期膨る 膨れ甚し 同上 同上	{ 上部内部気泡 下部管状気泡 上部のみ内部気泡 全面内部気泡 同上
N 2		30	1530	0.49	0.12	0.19	38	27	40	0		
N 3		60	1550	0.49	0.10	0.18	51	21	33	0		
N 4		90	1550	0.49	0.10	0.18	72	19	30	0		
N 5	Me-Si 200	0	—	0.54	0.21	0.20	8	24	37	0	引けヤ、不良 同上 少し膨れ上る 同上	気泡なし 気泡なし 上部ピンホール 上部ピンホール
N 6		30	1530	0.53	0.20	0.20	29	14	35	0		
N 7		60	1530	0.53	0.20	0.20	47	16	30	0		
N 8		90	1525	0.52	0.18	0.20	46	9	30	0		
N 9	Al 50	0	1530	0.50	0.06	0.13	13	16	40	tr	引け良好 少し膨れ上る 膨れ甚し 同上	気泡なし 上部管状気泡 全面内部気泡 全面内部気泡
N10		30	1530	0.49	0.01	0.13	20	10	40	tr		
N11		60	1560	0.49	0.04	0.12	28	11	30	tr		
N12		90	1550	0.49	0.03	0.12	36	16	25	tr		
N13	Al 100	0	1530	0.46	0.09	0.13	12	16	36	0.033	引け良好 同上 同上 引けヤ、不良	気泡なし 同上 同上 同上
N14		30	1520	0.45	0.10	0.12	30	6	31	0.026		
N15		60	1520	0.45	0.10	0.13	48	10	20	0.012		
N16		90	1510	0.42	0.10	0.12	57	14	18	0.018		



第1圖 水素吹込鋼塊

の発生は認められず完全なキルド鋼である。但し最も水素含有量の高い H16 では Cavity が他に比較して大きく、又鋼塊上部の引けも不良でガス発生量がやゝ高いことを示している。第2表は代表的な窒素吹込鋼塊の成分を示す。Mn 及び酸素が気泡発生と直接関係がないのは第1表と同じであり、又水素含有量も $40 \times 10^{-5}\%$ 以下で水素ガス発生圧にすれば 0.4 気圧以下で直接気泡の原因とはなり得ない。第2図にその鋼塊の気泡発生の状況を示す。N1~N8 は Si 脱酸鋼塊であり、N1~N4 では Si 含有量が 0.10~0.17% で CO による気泡が発生しない領域であるが、窒素含有量が $35 \sim 75 \times 10^{-4}$ と増加するにつれて管状気泡から内部気泡へと気泡の発生状況が進行している。同様に N5~N8 では Si 含有量が 0.09~0.18% であるが、窒素含有量が $40 \sim 60 \times 10^{-4}$ と

増加するにつれ上部のみの管状気泡から全面管状気泡、内部気泡と進行している。N9~N16 は Al 脱酸鋼であるが N9~N12 では Al 含有量が痕跡で気泡が発生しているが、同じ Al 痕跡の水素吹込鋼塊 H9~H12 と比較すると窒素吹込鋼塊の方が気泡発生が著しい。さらに N13~N16 では Al 含有量 $20 \sim 40 \times 10^{-3}\%$ で CO によつても水素によつても気泡が発生しないが、窒素吹込鋼塊では著しい気泡が発生している。

この水素並びに窒素吹込実験と CO による気泡の発生状況を比較した結果を第3図に示す。(第3図は紙面の都合上省略、講演会場にて掲示) (a) は Si 脱酸の鋼塊であり (1) は CO による気泡の発生、(2) は水素による気泡の発生、(3) は窒素による気泡の発生の実験結果である。Si 脱酸鋼塊の CO による気泡の発生は C は

第2表 窒素吹込鋼塊

鋼塊 番號	脱酸劑 添加量 g/100kg	窒素吹込 時間 秒	鑄込 温度 °C	鋼塊成分							凝固狀況	氣泡狀況
				C	Si	Mn	H ₂ ×10 ⁻⁵	O ₂ ×10 ⁻³	N ₂ ×10 ⁻⁴	Al		
N 1	Me-Si 100	0	1520	0.51	0.17	0.19	15	6	35	0	膨れ上る 同 上 同 上 膨れ甚し	{ 上部内部氣泡 下部管狀氣泡 同 上 全面内部氣泡 同 上
N 2		120	1530	0.54	0.13	0.19	22	16	40	0		
N 3		240	1520	0.53	0.12	0.16	22	25	60	0		
N 4		360	1510	0.54	0.10	0.16	20	18	75	0		
N 5	Me-Si 200	0	1520	0.44	0.18	0.12	12	25	40	0	膨れ上る 同 上 膨れ甚し 同 上	上部のみ管狀氣泡 全面管狀氣泡 { 上部内部氣泡 下部管狀氣泡 同 上
N 6		120	1535	0.44	0.13	0.15	18	25	60	0		
N 7		240	1550	0.46	0.11	0.13	11	11	60	0		
N 8		360	1530	0.44	0.09	0.12	9	16	60	0		
N 9	Al 50	0	1530	0.48	0.04	0.15	17	23	65	tr	引ける 膨れ上る 同 上 同 上	氣泡僅か 全面内部氣泡 同 上 同 上
N10		120	1525	0.48	0.03	0.16	15	25	75	tr		
N11		240	1525	0.49	0.03	0.20	17	27	70	tr		
N12		360	1530	0.53	0.02	0.22	17	27	65	tr		
N13	Al 100	0	1520	0.40	0.02	0.17	18	20	71	0.040	引け良好 膨れ甚し 吹き上る 同 上	氣泡なし 全面内部氣泡 同 上 同 上
N14		120	1525	0.45	0.03	0.19	19	19	81	0.035		
N15		240	1520	0.47	0.03	0.13	24	10	75	0.027		
N16		360	1520	0.48	0.05	0.13	24	23	50	0.020		

0.4~0.5% 前後までは 0.10% Si 以上では氣泡の発生は認められず、さらに C 含有量が高くなるに従つて 0.2% Si 以下でも氣泡が発生している。この発生状況は C-Si の平衡曲線より上の部分では氣泡が発生し、下の部分では氣泡が発生していないことを表わしている。水素による氣泡の発生は 0.2% Si 以上では氣泡は発生せず、以下では氣泡が発生している。

従つて水素を吹き込むことによつて氣泡の発生と Si 含有量との関係が CO の 0.10% より 0.20% に上昇しているわけである。然し水素含有量が $80 \times 10^{-5}\%$ 以下では、水素含有量よりも氣泡の発生は Si% に左右されることが分り、水素量が高くなつても脱酸劑さえ充分で酸素量が少なければ氣泡は発生しないわけである。同様のことが窒素による氣泡の発生に関しても認められるので $100 \times 10^{-4}\%$ 以下では Si 含有量に左右される。(b) は Al 脱酸の鋼塊であり、CO による氣泡は 0.01% 以下で発生している。水素による氣泡もやはり 0.01% 以下で発生しており、水素吹込による氣泡発生の限界の上昇は明らかには認められず、Al 脱酸の場合も Si 脱酸の場合と同様に水素含有量よりも Al% に左右され、 $60 \times 10^{-5}\%$ 以下では含有量が高くなつても Al% が 0.01% 以上の場合には氣泡が発生していない。然しながら窒素による氣泡は Al 脱酸の場合には少し異り、0.07% Al になつても発生している。これは Al が存在する場合には窒素が CO、水素よりも氣泡生成の原因になり易いこと

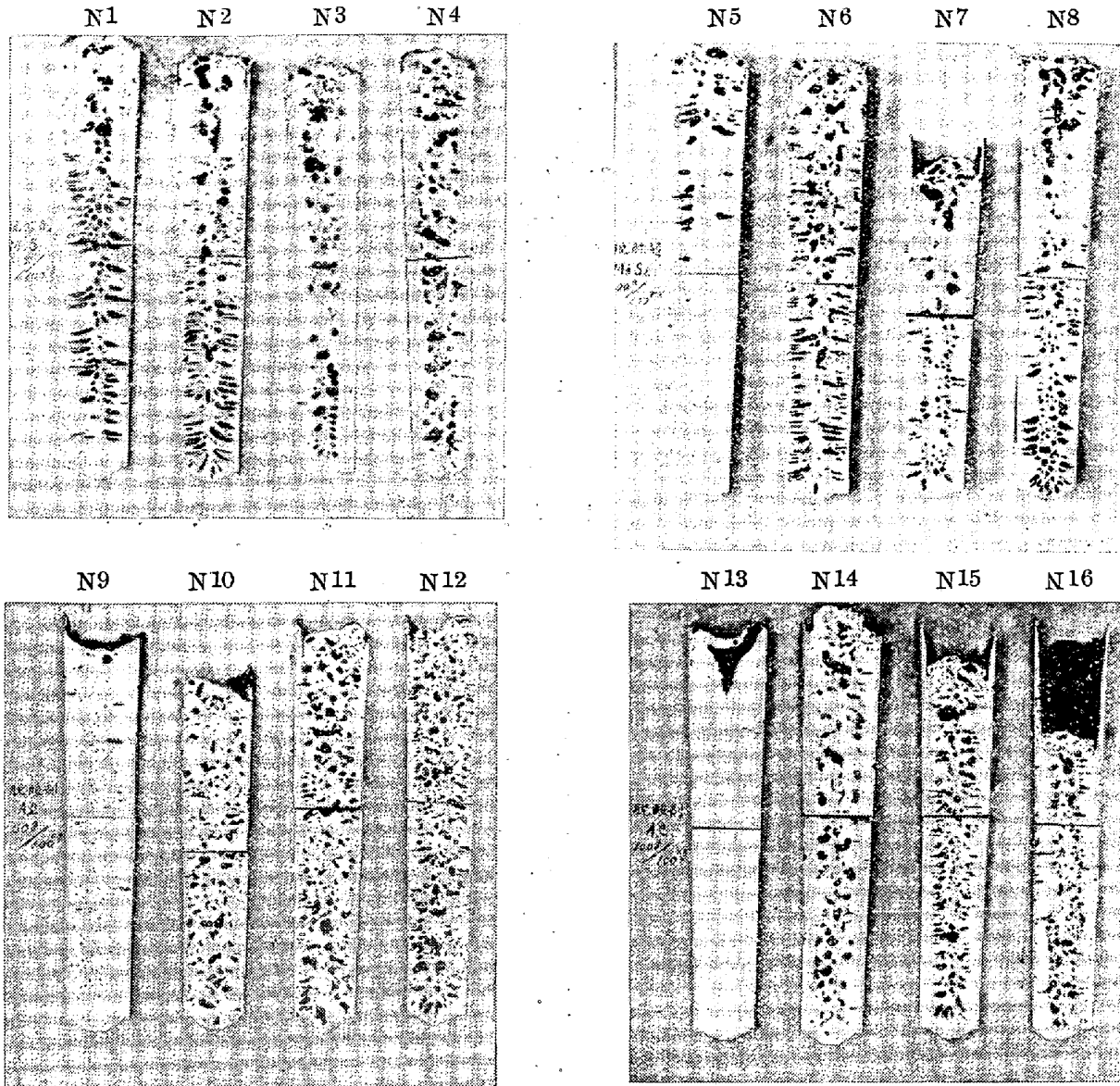
を示している。このことは第1図、第2図の鋼塊写真によつても明らかであり、Si 脱酸の場合でもやはり H1~H4 と N1~N4、H5~H8 と N5~N8 を比較すると、Si 量が同じでも明らかに窒素の吹込鋼塊の方が氣泡の発生状況が進行している。さらに Al 脱酸の鋼塊では H9~H12 と N9~N12、H13~H16 と N13~N16 では明らかに窒素吹込の方が氣泡の発生状況が著しい。この事は氣泡中のガスの成分中窒素量が多いこと⁹⁾とも関係して窒素が氣泡成生の有力な一要素であることを示していると思われる。

IV. 結 言

種々の脱酸度の熔鋼に水素、窒素を吹き込んで氣泡の発生状況を検討した結果、凝固の際の氣泡成生の原因となるガス発生圧は CO、水素、窒素の分圧の和であると考えられるが、工業用鋼に含有される酸素、水素、窒素量では Co の発生圧が最も重要であり、窒素それにつき、従つて従来の如く水素の減少に努力することは勿論であるが、同時に強力な脱酸劑、乃至脱窒劑を用いて酸素及び窒素量を減ずることが氣泡のない健全なキルド鋼を得るための条件であることがわかつた。最後に本実験に関しまして工学博士下川義雄研究試験課長の御指導をいただきました。厚く御礼申し上げる次第であります。

文 献

- 1) 藤井毅彦; 昭和 27 年 4 月日本鐵鋼協會にて講演



第2圖 窒素吹込鋼塊

- 2) H. D. Hibbard; Iron Age 142 (1938) Oct. 13, 69.
- 3) F. Rapatz; Stahl u. Eisen 40 (1920) 1240.
P. Klinger; Stahl u. Eisen 46 (1922) 445.
- 4) 下川義雄, 田上豊助; 鐵と鋼 39 (1953) 500.
- 5) 後報

(77) 大型鋼材に於ける水素の偏析について

(Segregation of Hydrogen in Heavy Steel Forgings)

日本製鋼所室蘭製作所研究部 工 阪 部 喜 代 三
工 川 口 三 郎
工 〇 小 野 寺 眞 作

I. 緒 言

大型鋼材中の水素濃度分布については従来幾多の研究があるが、それらによると鍛造及び熱処理に伴う高温加熱の温度と時間、或いはその後常温に放置される時間が与えられれば、熔鋼水素量と或る関係を有する濃度分布曲線が理論的に推定され、推定分布曲線と実際分布曲線とは略々相似の形状を有し而も両者間の差は大きなものではないと想像されて来た。例えば長い円筒形鋼材の両端から或る程度隔った断面内の半径方向濃度分布曲線は第1図の如くであり、又各断面中心部の濃度には大きな変化はないと考えられて来た。

然るに筆者らが実験中並びに製品についての調査中に得た測定結果によれば水素濃度の分布には従来の常識では判断出来ない異常な点が認められたので、過去数年間