

第 2 圖 スケールの浸透に及ぼす加熱雰囲気の影響 (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>の場合)

2) 加熱雰囲気について

i) N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> ガス

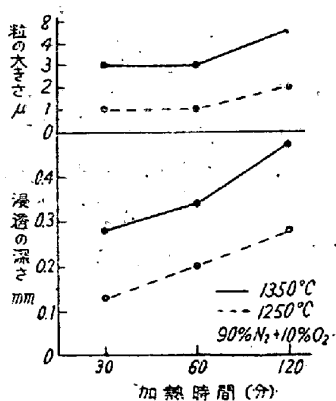
加熱雰囲気による影響を見るため N<sub>2</sub> ガスに O<sub>2</sub> ガスを 5%~50% 添加し、1250°C, 1350°C 1hr 加熱して行つた結果は第 2 図に示す。1250°C 加熱のものは 15% O<sub>2</sub> 以上では浸透の深さは減少し粒の大きさは大きくなる。1350°C 加熱のものは 10% O<sub>2</sub> 迄は浸透の深さは増し粒も大きくなるが、それ以上では巨大なスケールを生じ、深さは減少し粒の大きさはあまり大きくなりな

ii) N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> ガス

CO<sub>2</sub> 27% 1350°C 1hr 加熱せるものに巨大なスケールを生じ、深さは O<sub>2</sub> ガスの場合と大差ない (図省略)

3) 加熱時間について

加熱時間の影響は第 3 図の如くで、時間と共に深さは増加し粒の大きさは 1hr 以上で急激に大きくなる。



第 3 圖 スケールの浸透に及ぼす加熱時間の影響

4) スケールの地鉄に浸透の形態

スケール層直下の地鉄に浸透したスケールは粒状で淡青灰色を呈し、加熱温度が高く、加熱時間の長なるもの程浸透した粒は粗に分布し、粒の大きさも大きい。巨大なスケールの一部に濃青灰色を呈したのものがある。尚、

表面のスケールをはいでスケール直下の面を鏡した処加熱温度の低いものは粒状のスケールが点在しているが、温度の高いものは結晶粒界に大きく浸透し、結晶粒内に粒状のものがある。

IV. 結 言

以上実験結果よりスケールの浸透は加熱温度に著しく影響され、温度の高い程深く、スケール層直下の粒も大である。1350°C に加熱するとスケール層直下に巨大なスケールを生じ浸透の深さは減少する。浸透したスケールは淡青灰色の粒状を呈し、粒が大きくなると濃青灰色を呈したのものもある。

(43) 硫酸酸洗作業についての一考察  
(Study on the Acid Pickling Operation)

Noriyuki Tanaka, Lecturer, et alii.

八幡製鉄所技術研究所

製鋼研究課 理 田 尻 惟 一

理博 米 崎 茂・○田 中 徳 幸

I. 序 言

酸洗処理を施した鋼板の表面に発生するブリストアの発生原因としては、精錬時に於ける非金属介在物の混入及び酸洗時に於ける発生機の水素の拡散がその主なものと考えられて来たが、この内拡散水素とブリストア発生頻度の関係は、定量的にはいまだに解明されていない。また通常の酸洗作業では、有害作用を抑制する目的でインヒビターが用いられて居り、かかる酸洗浴では、インヒビターの特性である抑性能が水素の拡散に対して何らかの影響を与えるであろうことは容易に想像される所である。しかし、従来この点についても定量的な実験は皆無で、今日なお結論が与えられていない。著者は上述の二つの命題を解明するために詳細な定量実験を行つた結果、拡散水素がブリストア発生の最大原因であること、及びインヒビターは品種によつて拡散水素に対し異つた影響を与える傾向のあることを明らかにした。

II. 実 験 方 法

実験に當つて準備した装置、測定法等について、その概略を説明する。

(1) 酸度、鉄含有量の測定

酸度はチモールブルーを指示薬として、1 N. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 標準液で滴定した。

第一鉄定量法としては、 $MnSO_4$  溶液を加え過マンガン酸カリ標準液で滴定する方法を採用した。

全鉄定量法としては、一般に行われている過マンガン酸カリ法を採用した。

(2) 浴温の保定及び測定

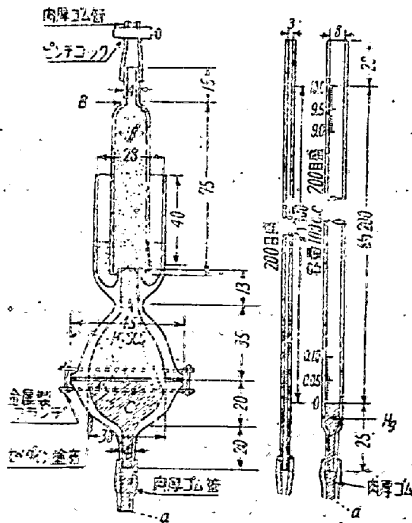
温度保定の目的で電気恒温槽を用いた。本実験を通じて測温はアルコール寒暖計で行つたが、上記恒温槽の保定温度の変動は  $\pm 2^\circ C$  であつた。

(3) 拡散水素、発生水素測定装置

略図を第1図に示す。本装置の原理は C. A. Edwards の拡散水素定量装置と同一であるが、彼の装置を改良して発生水素をも同時に定量し得る様に設計した。この装置の使用法を略説すれば次の通りである。

先ず硝子容器 A、C の間に清浄にした試料円板をはさみ込みセメンダインで密封したのち、金属製フランジで締めつける。次に容器を倒立させて C 容器及び D 管に水銀を D 管の O レベルまで満したのち、恒温槽に入れ所定の温度に保定する。次にキャップ B を除いて A 容器中に 35c.c. の温酸液を入れ、B をとりつけ B の上端まで酸を吸い上げたのちピンチコックを閉ぢる。酸を注入した時を実験開始時とする。この鉄面上に発生した水素の内、一部は水素分子となつて直ちに発生して容器 B に溜り、一部は水素原子のまま鉄中を拡散滲透して水銀溜 C に溜る。

発生水素を定量するには、キャップ B の上端をガスピュレットに連結したのち、ピンチコックを開きピュレット中にガスを導入してその容積を測る。拡散水素は C 容器中の水銀レベルと D 管中の水銀レベルを合わせ、D 管中の水銀面と O レベルの差を読みとることによつて



第 1 図

定量する。

(4) 試料及び酸洗液

試料として用いた鋼板は C 0.08%, S 0.0025% を含む高級仕上鋼板で厚さは 0.22mm である。

実験に供した試料のサイズはいずれも同じで直径 45 mm の円板とした。試料は実験に先立つてエメリーペーパーで研磨したのち、ベンゾールで洗滌してデシケータ中に保存した。実験操作では酸洗浴には硫酸を用いることが多く、また従来文献によれば硫酸は塩酸よりも多量の水素を拡散せしめると云われて居り、実験遂行上硫酸を用いる方が好都合と考えたので、本実験では酸液として硫酸を用いることとした。酸液はまず比重計を用いて調製したのち、前述の酸度定量法によつて標定した。実験に供した酸液の濃度は次の 7 種である。

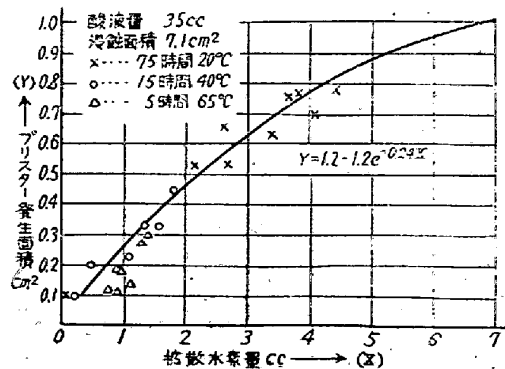
- 61.8% 53.1% 37.0% 28.2% 18.8% 13.7%
- 8.8%

III. 実験結果

[1] 拡散水素量とプリスター発生面積の関係

前述の 7 種の酸液を 20°, 40°, 65°C の 3 段階の温度に保定して拡散水素量とプリスター発生面積の關聯性を検討した。プリスター発生面積の測定に當つては、現場の操業に準じて酸洗後の試料板を 800°C で 5 分間焼鈍した。

かくすればプリスターが膨脹して面積の判定が容易になる。直径 1mm 程度のプリスターは 1 個の面積を  $7.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  として、又 1mm 以上のプリスターについては次式  $\pi(n_1r_1^2 + n_2r_2^2 + n_3r_3^2 + n_4r_4^2 + \dots + n_p r_p^2)$  によつて計算した。[ここに  $n$  は同一直径の豆の個数、 $r$  はプリスターの半径。( $r_1=0.5\text{mm}$ ,  $r_2=1.0\text{mm}$ ,  $r_3=1.5\text{mm}$  ……とする)]。細長い形状のプリスターは数個の小粒のプリスターの結合したものとして測定した。実験結果は第 2 図に示す。実験結果を検討した結果、拡散水素量 (X) とプリスター発生面積 (Y) の間にはほぼ次式  $Y=1.2$



第 2 図 拡散水素量とプリスター発生面積の關係

$-1.2e^{-0.24X}$  で示すことの出来る強い正の相関関係のあることが判つた。

[2] インヒビターと拡散水素の関係

酸洗時の有害作用を抑制する目的で、インヒビターを酸洗浴に添加するのが通例となつているが、かかる酸洗浴ではインヒビターの抑制能が水素の拡散にも何らかの影響を与えるのではないかと考えられる。著者はかかる見地から単純酸洗浴と、品種の異つた 2 種の有機インヒビター (M と R) を添加した浴について実験を行い、インヒビターが拡散水素に及ぼす影響を検討することにした。

実験結果のうち、濃度 13.7% の酸洗浴についてのものを抜萃表示すれば第 1 表の如くである。

第 1 表 インヒビターの諸因子に及ぼす影響

因子 インヒビター	温度 °C	溶解 鐵量	發生 水素量	擴散 水素量	擴散水素量 發生水素量
インヒビター を含まない 単純酸洗浴	20	1	1	1	1
	40	5.63	7.09	2.88	0.40
	65	12.38	17.03	5.13	0.28
インヒビター (M) を 0.5% 添 加した酸洗浴	20	0.38	0.12	0.11	0.85
	40	0.88	0.56	0.22	0.40
	65	1.38	1.19	0.24	0.20
インヒビター (R) を 0.5% 添 加した酸洗浴	20	0.13	0.005	1.33	152.5
	40	0.38	0.113	2.54	22.5
	65	1	0.480	3.69	7.5

[註] 酸洗條件:

酸濃度 13.7%, 酸液量 35cc,  
浸蝕面積 7.1cm<sup>2</sup>, 酸洗時間 5 時間

上表の数値は単純酸洗浴を 20°C で操作した時の各因子の値を夫々 1 とし、これに対するインヒビターの添加及び浴温の変化による変化率を示したものである。

第 1 表から拡散水素量はインヒビターの有無によつて著しく影響されていることが判る。更に、インヒビター添加の場合にしても M 及び R 両インヒビター添加浴の間には著しい差があり、拡散水素について全く異つた傾向を示していることが認められる。これは兩種インヒビターの本質的な抑制機構の相違を示したものと考えられる。従つて前述の如く拡散水素がブリストア発生最大の原因であり、成品歩留りを左右する要因であることを考えれば、今後インヒビターの抑制能の検討に当つては、今日までの通念となつている鉄の溶解、水素の発生に対する抑制能だけでなく、拡散水素に対する抑制能をも勘案して吟味する必要があると考える。

IV. 結 言

1) 拡散水素量 (X) とブリストア発生面積 (Y) の間には、ほぼ  $Y=1.2-1.2e^{-0.24X}$  なる式で表わせる明確な正の相関関係があり、この関係式から拡散水素がブリストア発生の最大原因であることが証明された。

2) 拡散水素の量はインヒビターの添加によつて著しく影響される。但しその傾向及び程度は副一的ではなく品種によつて種々変り得ると考える。従来インヒビターの使用に当つては、溶解鉄量、発生水素量に対する抑制効果のみを問題にしていたが、研究の結果発生水素に対する抑制能と拡散水素に対する抑制能とは本質的に異なるものであることが判つた。従つて今後インヒビター選択の必要条件として拡散水素に対する抑制能をも勘案すべきであると考えられる。

(44) NX ガスに依るブリキ原板の光輝焼鈍

(Bright Annealing of Tin Plates by NX Gas)

Seiichi Tanaka, Lecturer, et alii.

東洋鋼板 K.K. 下松工場 工 肥 後 実 男  
工〇田中誠一・工 後閑敬也

I. 緒 言

冷間圧延ストリップの焼鈍保護ガスとして従来から所謂 DX ガスが一般に使用され、今尚広く用いられているが、近年米国に於いてブリキ、殊に電気メッキブリキの如く、表面状態を厳格に云々する原板に対しては N<sub>2</sub> を主体とし、DX ガスより安定性のある NX ガス或いは更に優秀な HNX ガスが使用され始め、最近に至つては NX ガスから HNX ガスへと進みつつある現状である。

我々の工場では従来木炭発生炉ガスを使用していたが昨年 100m<sup>3</sup>/hr の能力を有する NX ガス発生装置を設置、同年 10 月末より操業開始し、約 3 ヶ月の試験的操業期間を経て現在では略々安定した操業を行うことが出来る様になり、ブリキの表面状態に対する効果も顕著に現われて来たので、その操業及び効果に就いて報告することとする。

尚、工業的に低炭素鋼の光輝焼鈍に使用されている各種保護ガスの代表的成分を第 1 表に示す。

II. NX ガス発生装置の操業

(1) 装置の概要

第 1 図に示す如く、原料ガスである発生炉ガスは湿式