

を及ぼしているかなどについては更に検討すべき点があるものと考えられる。

V. 結 言

炭素濃度 4~0.2% C を含む熔融鉄炭素合金を夫々 20, 150, 300 mmHg の酸素分圧を有する酸素ガスで反応せしめて脱炭速度を測定し、反応物質である熔鉄中炭素と酸素の濃度と脱炭速度恒数との関係を求めて次の結果を得た。

i) 一定の酸素分圧の下では脱炭速度は炭素濃度の増加と共に増大するが脱炭速度恒数 k_0 は炭素濃度の低下と共に増大する。

ii) これより酸素と炭素の活動濃度係数を含む f 項を求めると f 項は一定炭素濃度では酸素分圧に無関係となり 20~300 mmHg の酸素分圧の下で炭素濃度の低下と共に増大する。

iii) これらの結果は熔鉄の界面に於ける反応物質の活

動濃度が酸素の存在に於いて炭素濃度と共に変化することを示すものと考えられる。

iv) 気相中酸素ガスと共存する窒素ガスは脱炭速度を支配するこれらの因子には直接には影響を及ぼさない。

本研究は理学士柳田節郎氏の御協力により成立つたものでありここに謝意を表す。本研究に際し多大の御援助を受けた日本學術振興会第 19 委員会に深謝し、終始御懇篤なる御激励を賜つた前委員長俵国一博士に厚く御礼申し上げる。(昭和 29 年 10 月寄稿)

- 1) 勝藤, 丹羽: "鉄と鋼", 40 (1954) No. 10
- 2) 丹羽, 勝藤: 日本金属学会誌, 17 (1953) 271
- 3) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: The Theory of Rate Processes (1941)
- 4) 三本木, 犬谷: "鉄と鋼", 39 (1953) 483
- 5) J. Chipman and S. Marshall: Trans. A. S.M. 30 (1942) 695

熔鋼中の水素に関する研究 (I)*

(電気製鋼過程に於ける熔鋼中の水素の挙動に就て)

澤 繁 樹**

HYDROGEN IN MOLTEN STEEL (I)

(Behavior of Hydrogen in Molten Steel in Electric Furnace Steel Making Process)

Shigeki Sawa

Synopsis:

Variations of hydrogen in liquid steel on steelmaking process of hundreds of heat molten by basic electric arc furnace or acid high-frequency furnace during 1952 fiscal year were statistically studied. The amount of hydrogen as well as oxygen in steel were determined by a rapid method, by means of vacuum fusion of the specimen and subsequent measurement of the extracted gas by thermoconductivity method. The following conclusions were obtained.

1. Hydrogen in molten steel seemed to have a tendency of reaching some steady values with a given damp pressure in atmosphere. Those values varied with working conditions, especially the state of slag, such as, acid, basic, oxidizing or reducing, and they became highest when steel was molten under basic reducing slag. $[H]$ and $\sqrt{P_{H_2O}}$ had linear relations when they were statistically observed, where $[H]$ was hydrogen content in molten steel, and P_{H_2O} was damp pressure in the atmosphere.

2. $[H]$ was partially removed by boiling the steel bath in oxidizing condition of basic electric arc furnace. $\Delta[H]$ had linear relation to $\Delta[C] \times [\bar{H}]^2$, where $\Delta[H]$ was amount of hydrogen removed, $\Delta[C]$ was amount of carbon removed and $[\bar{H}]$ was mean value of hydrogen in steel at the beginning and at the end of oxidation.

3. Rapid increase of hydrogen in steel during earlier stage of reduction in basic electric

* 昭和 29 年 4 月本会講演会に於いて講演 ** 日本特殊鋼株式会社研究所

arc furnace were recognized. As a result of increase of the hydrogen susceptibility of liquid steel, caused by rapid deoxidation of the steel at that stage, hydrogen in the furnace hearth, in residual oxidizing slag as well as in added materials, such as, lime, deoxidizer and carburizing materials, was considered to easily enter into steel.

Oxygen and hydrogen in molten steel on the stage, were found to vary with intimate correlations. Ratios of $[H]^2 \times [O]$ at the end of oxidation and that at the earlier stage of reduction of the same heat had almost constant values, although the values $[H]^2 \times [O]$ had wide range according to the melting conditions.

4. Researches were also made on the relations of $[H]$ at tapping of basic electric arc furnace to P_{H_2O} on various specifications of the steel. The lower carbon the steel had, the higher effect of P_{H_2O} on $[H]$ at tapping were in the average recognized.

I. 緒 論

電気炉による鎮静鋼の熔製過程に於いて、熔鋼中の水素（以下 $[H]$ と略記する）はその調整の困難さと製品に及ぼす影響の大きい為、溶解技術者の重要関心事となっている。従つて製鋼過程の $[H]$ の挙動に関して既に数多くの研究が発表され、夫々有益な示唆が与えられているが、製鋼過程に於ける $[H]$ に影響する因子は複雑多岐であるから、作業条件の単純化が望み得ない現場操業に就いて、少数の溶解例の $[H]$ の挙動を追求しても、普遍的結論の得難い憾みがある。著者はさきに真空熔融法と熱伝導度法とを組合せた鋼中の水素及び酸素の迅速定量装置を研究し²⁾、之を以て 1951 年以来特殊鋼熔製の作業分析に供して来たが、この方法に依つて求めた主として 1952 年度の溶解記録より、炭素鎮静鋼及び低合金鋼に就いて、溶解過程の $[H]$ の挙動を統計的に調査して、 $[H]$ の変化に及ぼす因子を見出そうとした。調査の対象として 8~20t 塩基性電弧炉による 388 溶解（出鋼 $[H]$ ）と 135 溶解（溶解過程）及び 2t 酸性高周波炉による 174 溶解を選び、夫等の鋼種別内訳は Table 1 の通りである。

分析試料の採取並びに分析法は既報²⁾の通りであるが一般に採用されている方法と異なる点は、試料が小型（4 × 6 × 50mm）な点、試料採取後数 min 以内に分析する点、1800~1850°C にて真空熔融する事、及び抽出気体を熱伝導度法に依つて分析することである。試料が小型の為試料採取時の急冷がよい事及び熔融法による為

800°C 真空加熱による学振法に比し少々高い $[H]$ 値を得ることは既に検討した通りである。試料を直ちに分析出来ない場合は、多数設置した真空容器中に保存し、常温発生水素を別に定量して熔融抽出値に加算した。 $[O]$ は溶解時期と鋼種に依る $[N]$ の推定に基き計算する。同時に採取した試料について研究所に設置した同一構造の真空炉に依つて同一条件で真空熔融抽出し $[N]$ 値を検定し万全を期した。

II. 出鋼 $[H]$ と大気中の水蒸気分圧 P_{H_2O} との関係

酸性高周波炉及び塩基性電弧炉の各出鋼 $[H]$ の月間平均値と P_{H_2O} の月間平均値は Fig. 1 の如く推移し、8 月を頂点とし 1 月を底とする三角形の相似的变化を示す。酸性高周波炉と塩基性電弧炉の出鋼 $[H]$ は増減の傾向を一にするが絶対値は明らかに前者が低く、その差は冬季に約 1.5cc/100g、夏季に約 3.5cc/100g である。 $[H]$ 及び P_{H_2O} の月間平均値を夫々両軸にとると Fig. 2 の如く $[H]$ と $\sqrt{P_{H_2O}}$ に直線関係が認められる。若し大気中の水蒸気が鋼滓を通して $[H]$ に影響するならば、気相と鋼滓間或いは鋼滓と熔鋼間のいずれかに Sieverts' law が成立つと考えられるから、 $[H]$ と $\sqrt{P_{H_2O}}$ とが直線関係をもつ事は理論的にあり得べきである。依つて酸性高周波炉及び塩基性電弧炉の出鋼 $[H]$ に就いて $\sqrt{P_{H_2O}}$ との相関を求めた。Fig. 3 及び Fig. 4 は計算の基礎とした資料の数値を図示したものである。

Table 1. Specification of heats studied

Furnace melted	Steels	Carburizing	Plain carbon	Cr-	Cr-Mo-	Ni-Cr-	Ni-Cr-Mo-	C-Cr-	Cr-W-	Others	Total
Acid high frequency	1	—	6	—	—	5	134	27	1	174	
Basic electric arc (tap)	162	37	5	67	43	6	57	2	9	388	
Ditto (melting process)	55	12	3	18	19	3	23	—	2	135	

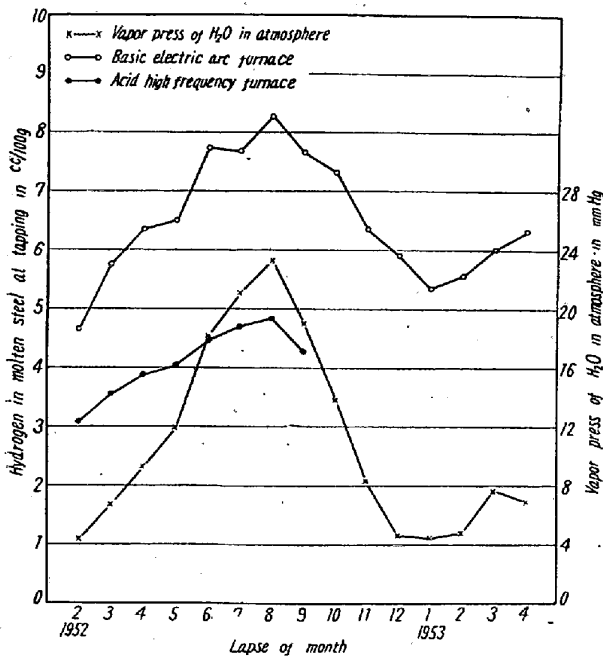


Fig. 1. Variations of the mean values of hydrogen in molten steel at tapping during one month and mean values of partial pressure of water vapor in atmosphere during the same periods.

酸性高周波炉に就いて

$$\text{出鋼 } [H] = 0.545 \sqrt{P_{H_2O}} + 2.09 \dots\dots\dots (1)$$

$$r = 0.678, N = 174$$

$$F = 143.6 > F_{0.1\%} (= 11.38 \text{ } n = 120)$$

塩基性電弧炉に就いて

$$\text{出鋼 } [H] = 0.974 \sqrt{P_{H_2O}} + 3.49 \dots\dots\dots (2)$$

$$r = 0.639, N = 388 \quad F = 266.1 > F_{0.1\%}$$

但し [H] は cc/100g, P_{H_2O} は mmHg にて示す。

出鋼 [H] と P_{H_2O} とのこの様な高い相関関係は、児玉、宮元両氏³⁾も認めておられるが、大気中の水蒸気が直接又は間接に熔解期間を通じて熔鋼中に侵入することを示すものである。又酸性高周波炉と塩基性電弧炉との間に表われるこの明らかな差異は、熔解方法就中鋼滓の性状の相違に依つて、大気中の水蒸気の熔鋼に侵入する程度が異なることを示すものであろう。

III. 酸性高周波炉の熔解過程に於ける [H] の変化

酸性高周波炉に於ては酸化精錬が行われなから、[H] を熔落から出鋼迄著しく変動することは稀である。熔落期に就いては3式の通りである。

$$[H] = 0.311 \sqrt{P_{H_2O}} + 2.76 \dots\dots\dots (3)$$

$$r = 0.560, N = 155$$

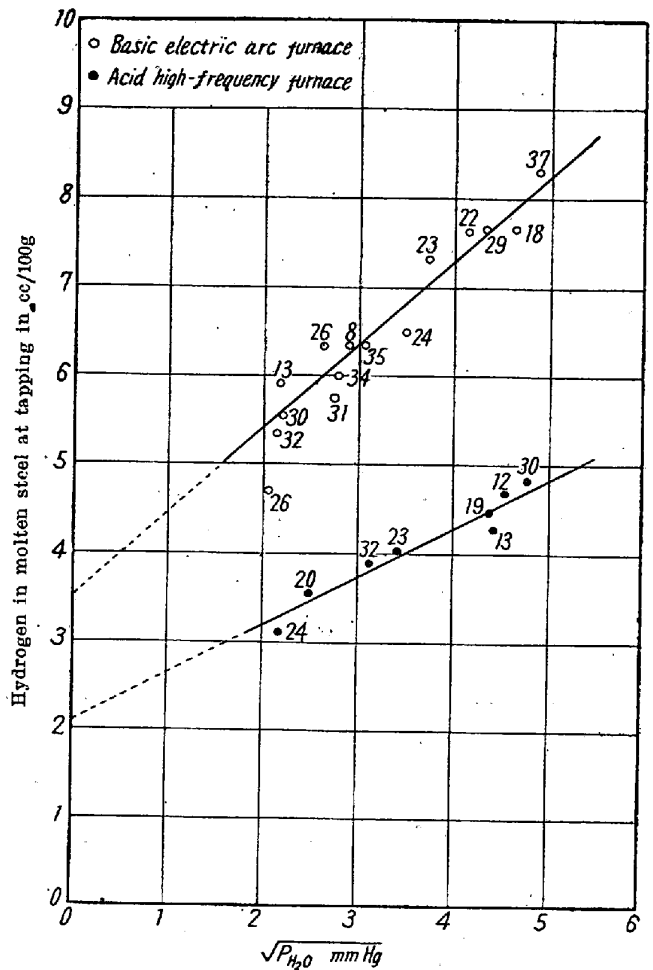


Fig. 2. Correlations of mean values of hydrogen in molten steel at tapping during one month, with mean values of square root of partial pressure of water vapor in atmosphere during the same periods. (Numerical values mean number of heats)

$$F = 70.1 > F_{0.1\%} (= 11.38 \text{ } n = 120)$$

熔落期 [H] と出鋼 [H] との関係は次の様に密である。

$$r = 0.666, N = 155 \dots\dots\dots (4)$$

1式と3式を比較すると、低 P_{H_2O} のとき出鋼 [H] は熔落 [H] より低くなり、高 P_{H_2O} のときは逆になる傾向が知られる。装入原材料の湿潤している様な例外は別として、酸性高周波炉の [H] は変動が少なく、一年を通じて塩基性電弧炉よりも低いのが特徴である。

IV. 塩基性電弧炉の熔解過程に於ける [H] の変化

a. 塩基性電弧炉の熔解過程に於ける [O], [H] の一般的挙動

塩基性電弧炉の熔解過程に於ける [O] 及び [H] の変化を調べると、[O] は酸化期の鉄鉱石の投入又は酸

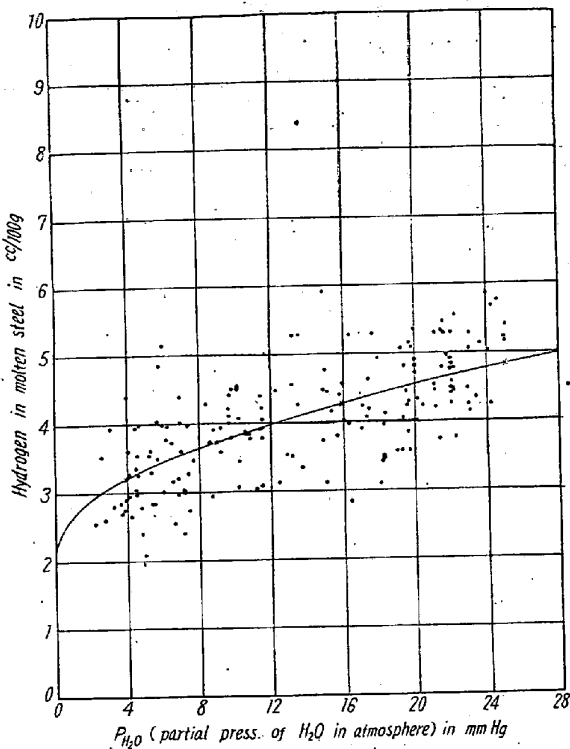


Fig. 3. Correlation of hydrogen in molten steel and partial pressure of H₂O in the atmosphere at tapping of acid high-frequency induction furnaces.

素吹精に依つて著しく上昇し、酸化期の終末に於ける除滓と新たな造滓剤の投入及び還元剤の添加に依つて急速に減少する。酸化期の [O] の上昇は共存する [C], 加える鉄鉱石或いは酸素の量に依つて略々定まり、還元期及び出鋼時の [O] も鋼種と操業の方法に依つて略々目的の値とすることが出来る。併し [H] は [O] と異り熔解の条件に依つて変動が大きく、用いる電弧炉自体にも [H] の挙動に特有の癖が認められる。扱て [H] は熔落後除滓し新たに造滓剤を添加すると若干上昇し、酸化精錬に依つて減少するのが通例である。酸化期の終末に除滓し、還元期に入ると [H] は急速に増加する。而後時間の経過と共に漸増する場合、増加速度の緩慢な場合及び最初急激に増加して而後減少する場合がある。差物に依つて一般に増加し、鋼浴の温度の上昇と共に増加し下降と共に減少する傾向があり、鋼滓の性質に依つて敏感に変化することが経験される。

是等の複雑な因子のうち熔解過程の [H] に及ぼす P_{H₂O} の影響はやはり大きい事を認めなければならない。即ち

$$\text{熔落期 } [H] = 0.48_3 \sqrt{P_{H_2O}} + 2.5_0 \dots\dots (5)$$

$$r = 0.44_8, N = 135, F = 33.4 > F_{0.1\%}$$

$$\text{酸化末期 } [H] = 0.52_2 \sqrt{P_{H_2O}} + 2.0_6 \dots\dots (6)$$

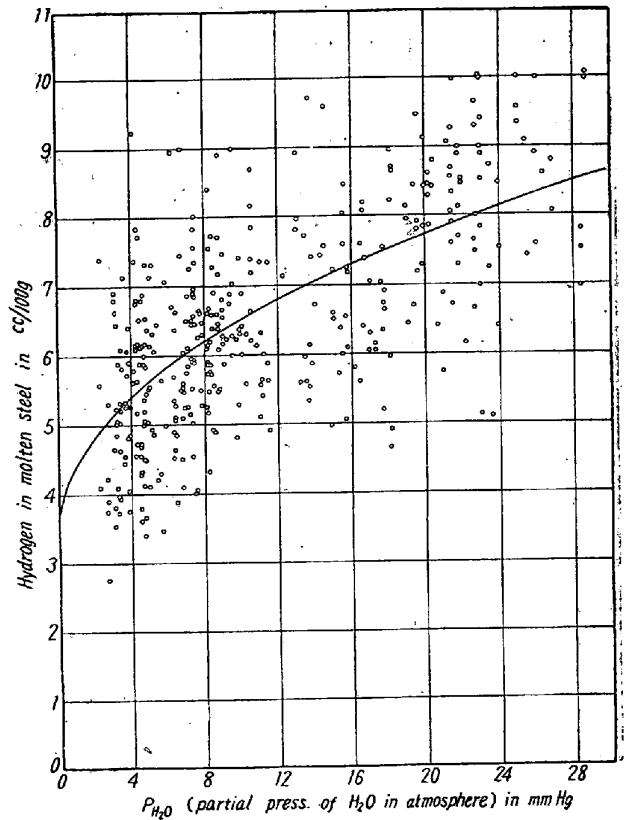


Fig. 4. Correlation of hydrogen in molten steel and partial pressure of H₂O in the atmosphere at tapping of basic electric arc furnaces.

$$r = 0.49_8, N = 135, F = 42.3 > F_{0.1\%}$$

$$\text{還元初期 } [H] = 0.64_7 \sqrt{P_{H_2O}} + 3.8_9 \dots\dots (7)$$

$$r = 0.54_5, N = 135, F = 55.9 > F_{0.1\%}$$

熔解全経過に亘つて P_{H₂O} の影響が強く認められる。2, 5, 6 及び 7 式の回帰曲線を纏めると Fig. 5 の通りである。図より指摘されることは次の諸点である。

1. 熔落期と酸化末期を比較すると低 P_{H₂O} 側で約 0.4cc/100g, 高 P_{H₂O} 側で約 0.2cc/1000g [H] が減少している。
2. 酸化末期より還元初期の間に [H] は低 P_{H₂O} 側で約 2.0cc/100g, 高 P_{H₂O} 側で約 2.5cc/100g 増加している。
3. 還元初期より出鋼迄の間に低 P_{H₂O} 側では [H] が減少し高 P_{H₂O} 側では増加の傾向がある。

b. 酸化期に於ける [H] の変化

塩基性電弧炉に於ける酸化期は [H] を減少させる一つの機会である。酸化脱炭反応に依る活潑な沸騰精錬が [H] を除去する有力な手段であることは定説となつてゐる。酸化期に於ける [H] の変化は次の諸要因の総合的効果として表われるものと考えられる。

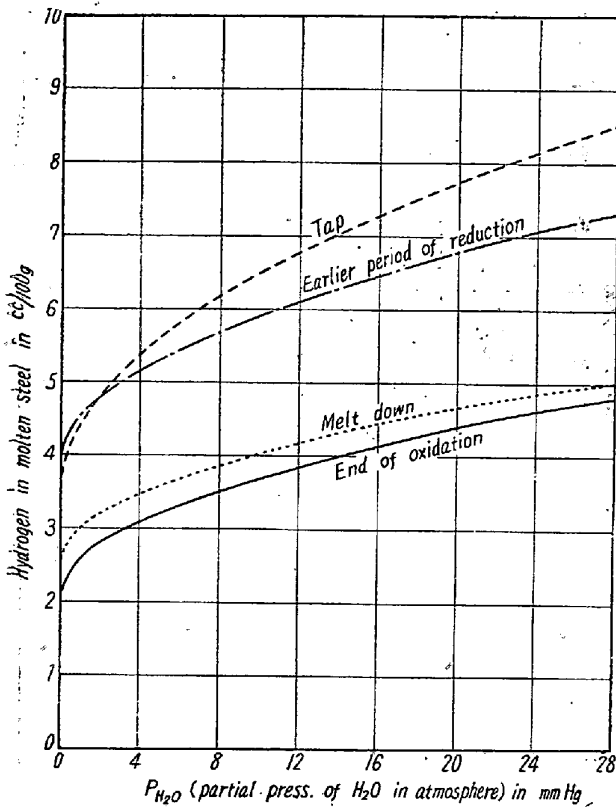


Fig 5. Regression curves, at the 4 stages (melt down, end of oxidation, earlier period of reduction and tap) of steelmaking process with a basic electric arc furnace, showing correlations of hydrogen in molten steel and partial pressure of H₂O in the atmosphere.

1. 熔落後の除滓と新たな造滓剤の投入に伴う変化
2. 投入する鉄鉱石の含水分による増加
3. 脱炭反応に伴う減少
4. 熔鋼の温度上昇による平衡移動に基く増加
5. 大気中より鋼滓を通して浸透する水分による増加
6. 熔鋼より鋼滓を通して大気中に逸出する水素

是等の要因のうち熔落除滓と新たな増滓剤の投入による [H] の変化は、作業の条件即ち P_{H2O}, 熔鋼温度と組成, 造滓剤の水分, 除滓の程度, 熔鋼を露出する時間等に依つて異なるべきも, 著者の調査範囲に於いては Table 3 の如くである。即ち除滓前の [H] が特に高い例外を除いては一段に除滓と造滓剤の投入に依つて [H] が増加し, 12熔解に就いての平均は +0.38cc/100 g である。鉄鉱石は屋内に貯蔵された状態に於いても若干の水分を含み, この水分は短時間の加熱に依つて容易に除去されない。かかる鉄鉱石を酸化剤として使用すると含水分の一部は分解して [H] を増加せしめる。鉄鉱石のみによる脱炭反応に依つて [H] を減少する事の少々困難な理由の一つはその含水分に依るものと考えられる。

脱炭反応の結果熔鋼中に生ずる気泡は CO を主成分とし, 少量の CO₂ の外に H₂ 及び N₂ を含み, [H] 及び [N] が除去されるものと考えられている。若し水素の熔鋼中及び気泡への拡散が充分速かならば, 気泡内の H₂ 分圧は, Sieverts の式に従つて次の如くである。

$$P_{H_2} = ([H]/29.4)^2 \text{ at } 1600^\circ\text{C} \dots\dots\dots (8)$$

依つて脱炭に伴うべき脱水素量の最大限は

$$d[H]/dt = P_{H_2}/(1 - P_{H_2} \cdot 1866) \cdot d[C]/dt \dots\dots (9)$$

8, 9 両式より求められるこの関係を実際のデータに就いて求めると, 脱水素量として脱落期より酸化末期迄の [H] の変化 Δ[H] をとり, 熔落期と酸化末期の平均 [H] として $\bar{[H]}$ をとり $\bar{[H]}^2$ と Δ[C] の積との相関を求めると Fig. 6 及び 10 式の通りである。

$$r = 0.40, N = 109$$

$$F = 21.2 > F_{0.1\%} (= 11.97, n = 60) \dots\dots (10)$$

即ち Δ[H] と $\bar{[H]}^2 \times \Delta[C]$ とには明らかな相関が認められ気泡に伴う脱水素機構が確かめられる。併し Δ[H] は計算量より遙かに少く, 熔鋼内及び気泡中への

Table 3. Variations of hydrogen in molten steel on before and after slag change at melt down period.

Before slag change			After slag change		Difference of [H] cc/100 g	P _{H2O} mmHg
[C] %	[O] %	[H] cc/100 g	[O] %	[H] cc/100 g		
·22	·0335	5·60	·0318	6·27	+·67	4·6
·15	·0446	3·75	·0462	4·48	+·73	5·0
·51	·0402	4·25	·0327	5·17	+·92	5·6
·09	·0405	3·95	·0373	3·72	-·23	5·6
·35	·0325	3·12	·0327	4·08	+·96	5·7
·31	·0355	5·20	·0422	6·10	+·90	6·1
·23	·0484	4·66	·0427	5·08	+·42	8·0
·42	·0413	3·26	·0352	4·06	+·80	9·5
·15	·0354	4·20	·0311	4·81	+·61	11·3
·34	·0296	5·58	·0285	5·40	-·18	13·4
·06	·0441	6·90	·0445	6·10	-·80	13·6
·51	·0100	6·92	·0195	6·68	-·24	20·0

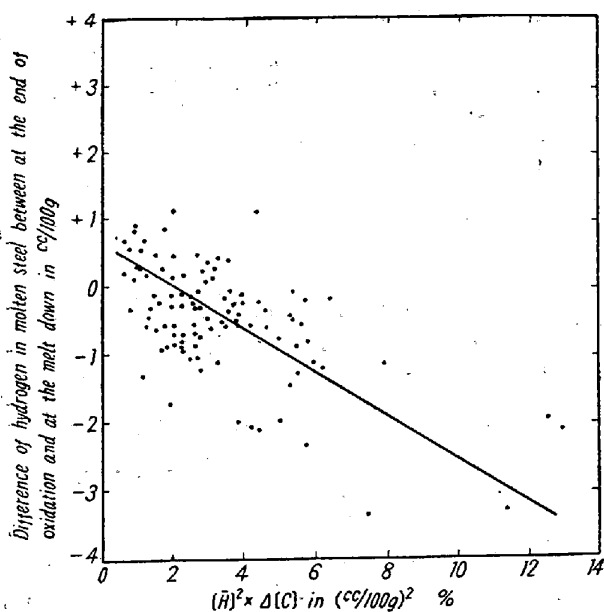


Fig. 6. Correlation of change of hydrogen during oxidizing period with $[H]^2 \times 4[C]$ in a basic electric arc furnace.

水素の拡散が激しい脱炭反応に追従し得ないこと又は $[H]$ に影響する他の要因の存在が認められる。

6式によつて酸化末期 $[H]$ と P_{H_2O} の関係が示されるが、酸化脱炭量 $4[C]$ と $[H]$ 酸化末— $[H]$ 6式の相関を求めると 11 式の如く、脱炭量の多い程酸化末期 $[H]$ は相当する P_{H_2O} に於ける平均 $[H]$ に比して低値を与えることが知られる。

$$r = -0.37, N = 109$$

$$F = 17.5 > F_{0.01} (= 11.97 \quad n = 60) \dots (11)$$

酸化期には $[O]$ が上昇する。脱水素に $[O]$ の増加が必要条件になるか否かを検討すると、 $[O] < 0.02\%$ に於いては $[H]$ が高くなる傾向が認められるが、 $[O] \geq 0.02\%$ に於いて酸化末期 $[H]$ と $[O]$ とには関係が認められない。即ち酸化期の脱水素には $[O] > 0.02\%$ に於いて脱炭すること自体が有効であると結論される。

c. 還元期における $[H]$ の変化

還元期に入ると $[H]$ が急激に増加することは既に述べた通りである。酸化末期 $[H]$ と還元初期 $[H]$ の関係をプロットすると、分析誤差範囲の一例外を除いて他は悉く $[H]$ は還元初期に増加している。 $[H]$ の値には自ずから上限があり、還元初期 $[H]$ はこの上限と酸化末期 $[H]$ の値との間に広く分散している。

この様な還元初期の $[H]$ の急増は何に由来するか、茲で酸化期から還元期の移行に際して熔鋼の受ける本質的变化を考察して見よう。酸化期の終末に近付くと酸化脱炭反応は緩慢となり、熔鋼中の各組成は鋼滓との間に

平衡に近い状態となる。このときの $[O]$ と $[C]$ との関係は実験室に於いて純粋系に就いて測定された値より高値をとることは既に知られた通りであり、今回調査の対象とした熔解に就いても Fig. 7・印に示す通りである。それは熔鋼中より発生する CO を主成分とする気泡が、熔鋼の静圧及び表面張力に依つて1気圧より若干高い圧力をもつ事も一因であるが、更に大きな原因は、かかる不純系に於ける $[C]$ 及び $[O]$ の活量が純粋系と異なることにある。この様に純粋系より遙かに高い $[C]$, $[O]$ の関係に於いて始めて熔鋼より気泡を生ずる。それが還元初期の脱炭に依つて、 $[O]$ が急速に減少し、 $[C]$ と $[O]$ との関係は Fig. 7・印の如くなる。その結果熔鋼面の CO 分圧は激減し、酸化期間 CO に依つて稀釈されていた H_2 , H_2O の分圧は必然的に増加して熔鋼の $[H]$ 受入能が増大する。

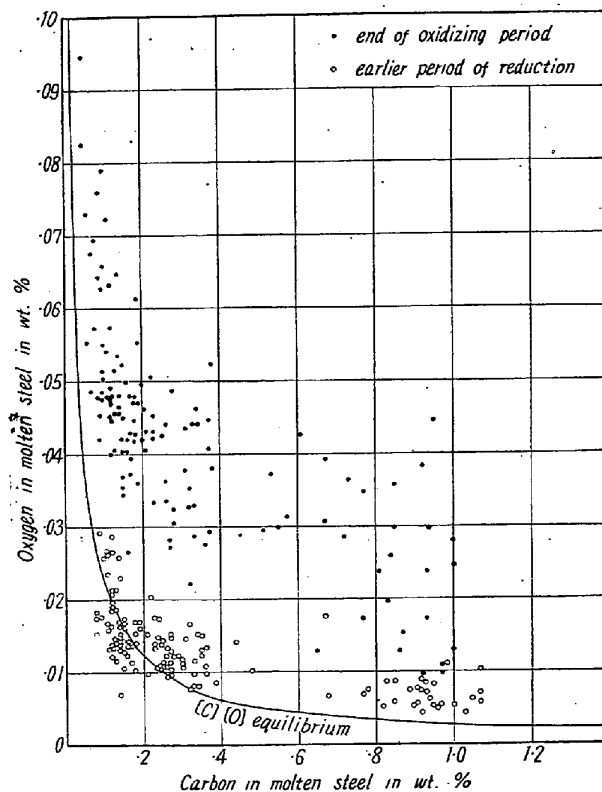


Fig. 7. Carbon-oxygen relations in molten steel at the end of oxidizing period and at the earlier period of reduction of steelmaking process with a basic electric arc furnace.

還元初期のこの様な熔鋼の $[H]$ 受入能の増加に依つて炉床や炉内に残留した酸化滓の含有水素、新たに添加した石灰、螢石、加炭剤及び各種脱酸剤の含有する水分、水素分は容易に熔鋼中に吸収せられ、又外気が炉内に流入するときは大気中の水蒸気も又容易に熔鋼に吸収されるであろう。

併し乍ら [H]還元初-[H]酸化末, 即ち還元初期の[H]増加分と P_{H_2O} との関係は 12 式の如く相関が認められない。

$$r = 0.09 \quad N = 135 \dots \dots \dots (12)$$

又調査範囲に於いて石灰水分 0.5~4.1% 平均 1.6% であつたが, この範囲の石灰水分と還元初期 [H] 増加分との関係は 13 式の如く殆んど相関が認められない。

$$r = 0.11 \quad N = 135 \dots \dots \dots (13)$$

是は石灰水分が還元初期の [H] 増加に無関係という意味でなく, 最底限 0.5% の含水分でも熔鋼に [H] を増加させるに充分であることと, 操業の条件例えば P_{H_2O} 熔鋼温度, 酸化状態, 脱酸剤や加炭剤の添加方法と添加量, 鋼滓の生成状況とその性状, 電弧炉の構造寸法等の複雑な条件に依つて還元初期の [H] 増加の程度が異なる為であろう。石灰水分を平均 0.5% とし或いは特に乾燥した場合出鋼 [H] が低くなる事は既に C. Sykes, H. H. Burton 及び C. C. Gegg⁵⁾ が報告しているが著者の其の後行つた試験でも之を裏書した。併し如何に石灰の水分を低くしても, 還元初期の [H] の増加を全く抑制することは不可能であつた

酸化期の終末より還元期の初期に至る熔鋼の本質的変化は [O] の急速な減少にある。従つてこの間の [H] の変化を [O] と関連させて考察することは興味ある事である。Fig. 8 は酸化末期及び還元初期の熔鋼に共存する [H] と [O] との関係を示し, \bullet は酸化末期, \circ は還元初期の試料である。[O] > 0.02% に於いて [H] が上昇し, 全体として $[H]^2 \times [O] = \text{const.} \pm \alpha$ の形をもつ帯域に分布する。[O] 0.015~0.03% に於いて酸化末期及び還元初期の試料が混在する。両者の間に特に不連続的変化が認められない。

個々の溶解の酸化末期及び還元初期の $[H]^2 \times [O]$ の関係を求めると Fig. 9 の如くである。 $[H]^2 \times [O]$ の値は酸化末期 0.09~3.1, 還元初期 0.06~1.7 の広範囲に分布するが, 個々の溶解に就いて両者の比率が略々一定となる傾向が明らかに認められる。還元初期の [O] の急速な減少に伴つて [H] は [O] と関係を保ちつつ変化することが知られ, 還元初期 [H] は酸化末期 [H] 及び [O] の高い程, 又還元初期脱酸の強い程増加し易い事が指摘される。酸化末期及び還元初期に於ける [H] 及び [O] の値が溶解の条件に依つて著しく変化し, $[H]^2 \times [O]$ の値は凡そ 30 倍の範囲をもつに拘らずこの様な関係の成立することは注目すべきである。 $[H]^2 \times [O]$ の値は一般に還元期に徐々に減少し, [O] < 0.010% に於いて特に減少の傾向が認められる。

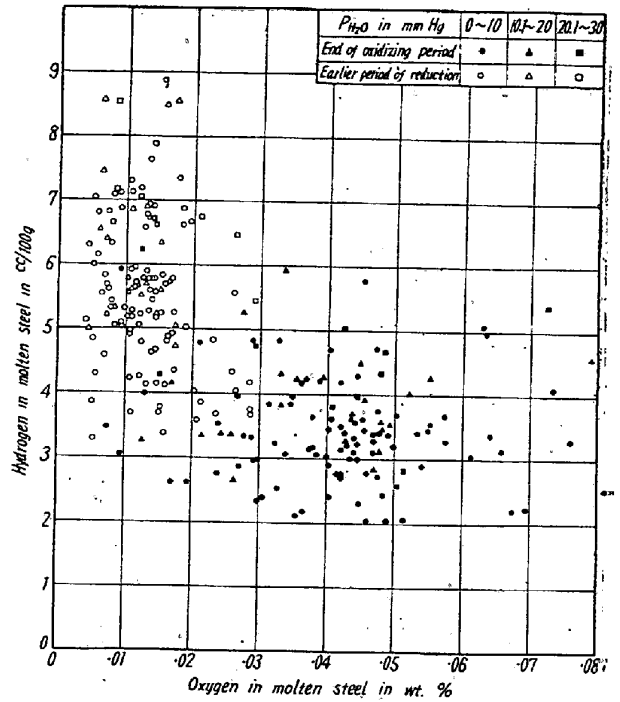


Fig. 8. Correlations of hydrogen with oxygen in molten steel at the end of oxidizing period and at the earlier period of reduction of steelmaking process with a basic electric arc furnace.

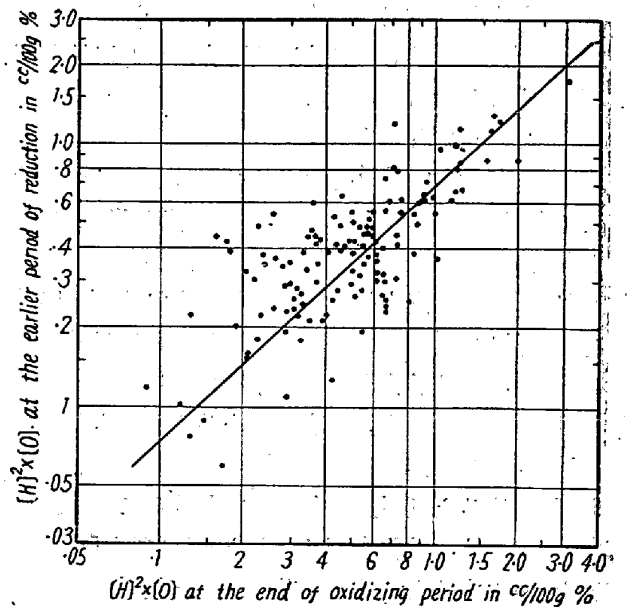


Fig. 9. $[H]^2 \times [O]$ at the earlier period of reduction in relation to those at the end of oxidizing period of steelmaking process with a basic electric arc furnace.

還元初期より出鋼迄の間に [H] は Fig. 5 の如く低 P_{H_2O} 側では寧ろ減少し, 高 P_{H_2O} 側では増加の傾向をもつ。還元初期に一旦 [H] が増加するが, 時間の経過

と共に P_{H_2O} の影響が表われて来るものと解される。還元初期 $[H]$ と出鋼 $[H]$ との間には 14 式の如く密な関係がある。

$$r = 0.56_2, N = 135 \dots\dots\dots (14)$$

還元期の $[H]$ は熔鋼温度の変化に敏感である。熔鋼温度が上昇すると熔鋼の $[H]$ 溶解度が増加し、鋼滓の性状が変化することが $[H]$ を増す原因であろう。

d. 出鋼 $[H]$ の鋼種別による差異

鋼種を炭素量に依つて大別して、肌焼鋼 (単純炭素鋼を除く) 中炭素構造用鋼及び高炭素含有鋼 (軸受鋼及び工具鋼) とし、塩基性電弧炉溶解の出鋼 $[H]$ と P_{H_2O} の関係を求めると次の通りである。

合金肌焼鋼に対して

$$[H] = 1.1_9 \sqrt{P_{H_2O}} + 2.8_7 \dots\dots\dots (15)$$

$$r = 0.70_4, N = 152$$

構造用合金鋼に対して

$$[H] = 0.89_9 \sqrt{P_{H_2O}} + 3.4_9 \dots\dots\dots (16)$$

$$r = 0.62_9, N = 119$$

高炭素含有鋼に対して

$$[H] = 0.84_4 \sqrt{P_{H_2O}} + 4.0_5 \dots\dots\dots (17)$$

$$r = 0.69_7, N = 77$$

15~17 式の回帰曲線を Fig. 10 に示す。図より知られることは次の通りである。

1. 出鋼 $[H]$ に及ぼす P_{H_2O} の影響は、炭素量の低い合金肌焼鋼に最も強く、中炭素構造用合金鋼之に次ぎ高炭素含有鋼に最も弱く表われる。
2. 出鋼 $[H]$ に及ぼす P_{H_2O} 以外の因子は、逆に高炭素含有鋼が最大で、構造用合金鋼、合金肌焼鋼の順に少くなる。
3. $P_{H_2O} > 11.5 \text{ mmHg}$ に於いて合金肌焼鋼の出鋼 $[H]$ は他の鋼種に比して最も高く、夏季に肌焼鋼の溶解が比較的困難な経験的事実と符合する。
4. $P_{H_2O} > 4.5 \text{ mmHg}$ に於いて構造用合金鋼の出鋼 $[H]$ は他の鋼種よりも少い。

出鋼 $[H]$ が鋼種に依つてこの様に差異を生ずる理由を考察すると、炭素含有量の低い程熔鋼温度の高いこと及び高炭素鋼程概して還元初期の炉内が強還元性となることの二点が操業条件として著しい処である。肌焼鋼の如き鋼浴温度の高い鋼種程、熔鋼の $[H]$ 溶解度を増し又恐らくは鋼滓の H_2O 透過能を増して P_{H_2O} の影響を強く受け、鋼浴温度の低い高炭素含有鋼に P_{H_2O} の影響が弱く表われるものと解される。還元初期の熔鋼の脱酸の強さは、前節に述べた様に $[H]$ に影響する。炉内が強還元性となりかちな高炭素含有鋼に於いては、還元

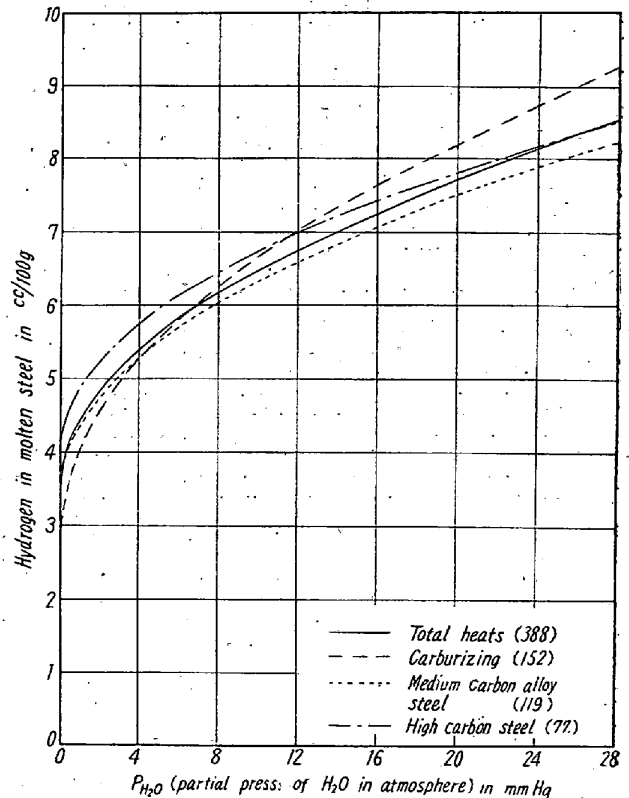


Fig. 10. Regression curves showing correlation of hydrogen in molten steel at tapping of basic electric arc furnace specified by carbon content of the steel.

初期に添加した石灰其の他の添加剤の含水量がより容易に熔鋼に吸収されると考えられるので、高炭素含有鋼程 P_{H_2O} 以外の影響を強く受けるものと解される。

V. 結 論

酸性高周波炉及び塩基性電弧炉による鎮静鋼の溶解に就いて $[H]$ 及び $[O]$ を真空熔融法に依つて定量し、次の諸点を検討した。

1. 出鋼 $[H]$ の季節的変動
2. 酸性溶解と塩基性溶解の $[H]$ の差異
3. 溶解過程の $[H]$ と P_{H_2O} の関係
4. 溶解過程に於ける $[H]$ の変化
5. 塩基性電弧炉の出鋼 $[H]$ の鋼種別差異

その結果得られた知見を取纏めると次の通りである。

1. $[H]$ は大気中の水蒸気分圧 P_{H_2O} に対して一定の定常状態に達する様に變化する傾向をもつ、その定常値は鋼滓の種類即ち酸性、塩基性或いは酸化性、還元性等に依つて異なり、塩基性還元滓に於いて最も高い。 $[H]$ と $\sqrt{P_{H_2O}}$ とはこれ等の鋼滓被覆下に於いて直線的関係をもつ傾向が認められる。

2. 塩基性電弧炉の酸化期の脱水素は脱炭反応による $\text{CO} + \text{CO}_2$ 気泡に伴われて物理的に除去されるものであつて、脱水素量は $[\text{H}]^2 \times \Delta[\text{C}]$ と比例する。酸化末期の $[\text{O}] > 0.02\%$ に於いては、それ以上の $[\text{O}]$ の増加が $[\text{H}]$ を減少するに必ずしも必要でない事を示した。

3. 塩基性電弧炉の還元初期の $[\text{H}]$ の急増する理由を熔鋼の急速な脱酸による $[\text{H}]$ 受入能の増大する結果として炉床、残留する酸化滓、添加される石灰、加炭剤その他の含有水分、水素分が熔鋼に加わるものとした。この経過中 $[\text{O}]$ と $[\text{H}]$ とは互に関連を保ちつつ変化し、個々の溶解に就いて酸化末期と還元初期の $[\text{H}]^2 \times [\text{O}]$ の値の比率が略々一定値をとることを示した。

4. 合金肌焼鋼、中炭素構造用合金鋼及び高炭素含有鋼に就いて出鋼 $[\text{H}]$ と $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の関係を求め、溶解温度の高い低炭素鋼程 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の影響を強く受け、還元期に炉内の強還元性となり易い高炭素鋼程 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 以外の因子の影響を強く受ける傾向のあることを認めた。

本研究は村上武次郎先生の御懇篤なる御指導の下に大河原社長、玉置研究部長、石原製鋼部長、森脇研究課長安藤製鋼課長各位の御指導に依つて遂行された。装置の製作は森俊雄君、ガス分析の実施は宇野誠一君、計数の

整理は吉村恒夫君と森俊雄君の手を煩した。茲に各位に厚く御礼申上げる次第である。(昭和29年11月寄稿)

文 献

- 1) C. Sykes 等 (5), C. E. Sims, G. A. Moore & D. W. Williams: Proc Elec. St. Conf. 5 (1947) 106
S. Carter: Proc. Elect. St. Conf. 7 (1949) 267
P. Herasymenko & P. Dombrowski: Arch. Eisenhütt. 14 (1940) 109
H. Wentrup, H. Fucke & O. Rief: St. u. Eisen 69 (1949) 117
E. Piper, H. Hagedorn & H. Backs: St. u. Eisen 73 (1953) 817
- 2) 澤 繁樹: 鉄と鋼, 38 (1952) 1026
- 3) 児玉藤雄, 宮元康雄: 第3回品質管理大会講演要旨 21 (1953)
- 4) Basic Open Hearth Steelmaking. A.I.M.E. (1951) 652
- 5) C. Sykes, H. H. Burton & C. C. Gegg: J. Iron & Steel Inst. 156 (1947) I 155

酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (II)*

(気圏として CO_2 を使用する場合)

白 井 直 人**

ON THE CASE HARDENING OF STEELS BY MODIFIED GAS UTILIZING O_2 (II)

(In the Case of Using CO_2)

Naoto Shirai

Synopsis:

Steels of various kinds were heated in a closed vessel containing CO_2 with the cyanide salt of optimum amount, and both the powerful carburizing action of the formed atmosphere and the reaction between the cyanide salt and CO_2 were explained.

The result of the experiment showed that the carbonitriding power of the atmosphere became maximum, irrespective of the kind of steels, by the addition of about 16 gr $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ per litre CO_2 , which coincided well with the theoretical estimation that the concentration of $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ became maximum by the addition of 16.4 gr $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ per litre CO_2 .

As to the case depth and the surface hardness in relation to the heating temperatures, the former generally became the larger but the latter the lower, the higher the heating temperature was raised. In specimens treated at higher temperatures, the maximum hardness was obtained at the inner portion slightly distant from the surface. This was presumably due to

* 昭和29年4月本会講演大会にて講演 **東京工業大学岡本研究室