

## 鉄鋼中の気泡に関する研究 (V)\*

(水素による気泡発生の実例)

藤井毅彦\*\*

## STUDY ON BLOWHOLES IN IRON AND STEEL (V)

(Some Examples of Blowhole by Hydrogen)

Takehiko Fujii

## Synopsis:

Blowholes in iron and steel are presumably due to CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gases. In killed steel, so far as deoxidation is done fully, the pressure of CO gas in molten steel is very low and H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gases may become a cause of blowholes. It was explained in Report IV (Tetsu-to-Hagané, May 1956, Vol. 42, pp. 391~397) that when the H<sub>2</sub> content was less than  $8 \times 10^{-4}\%$  H<sub>2</sub>, hydrogen was not the main cause to blowhole formation if the molten steel was deoxidized fully. But in steel castings or large killed ingots, blowholes often grow in killed steel even if hydrogen content is  $3 \sim 5 \times 10^{-4}\%$ . Accordingly, to make clear the cause of blowhole formation in steel castings or large killed ingots, some experiments were done as follows.

1) The same molten steel was cast in steel mold and sand molds. These patterns were all of the same size and form. Sand molds were heated at 100°C×2h, 300°C×2h, 700°C×2h before casting. These cast samples were cut and analysed with a vacuum cutting apparatus and the results obtained were as follows.

a) It was made clear that moisture of sand molds was decomposed and became a cause of blowhole formation and in this pattern, heating temperature of sand molds at 100°C×2h was not sufficient because of high hydrogen content in the sample.

b) When sand molds were left long from molding to casting, the moisture absorbed by sand molds from atmosphere was decomposed in casting and became a cause of blowhole formation.

2) Cylinders of 50φ×200mm were taken from the center of a 12 ton killed ingot, and analysed with a vacuum cutting apparatus, and the discharged gas was measured at room temperature. The results were as follows.

a) Discharged gas at room temperature was mostly composed of hydrogen and the diffusion constant of hydrogen was of the order of 10<sup>-7</sup>.

b) The hydrogen content in the center of large ingots was calculated from the diffusion constant as well as the results analysed with a vacuum cutting apparatus. The results obtained showed  $12 \sim 15 \times 10^{-4}\%$  H<sub>2</sub>, and these pressure in δ-iron was higher than 1 atm. and was possible to become a cause of blowhole formation.

## I. 緒言

鉄鋼中に発生する気泡の原因としては CO, 水素, 窒素ガスが考えられる。しかしながらキルド鋼では脱酸さえ充分であるならば CO ガスの発生圧は低くなり, CO ガスは気泡発生の原因とはなりえず, 水素, 窒素が気泡発生の原因になりうる。水素による気泡の発生に関しては下川氏の論文<sup>1)</sup>に詳述されているが水素は熔鋼中につねにある程度存在し, 凝固に際し, その溶解度を減ずるため気泡発生の原因となる危険がある。水素の溶解度に関しては H. Schenck<sup>2)</sup> による平衡恒数を始めとして Sieverts, Zöpf および Moritz<sup>3)</sup>, 矢島氏<sup>4)</sup> 等によつて多

数の測定がおこなわれ, 熔鋼中の水素量と外気中の水素の分圧との間に Sieverts の法則が成立するものとして

$$K = [H] / \sqrt{P_{H_2}}$$

の式より水素の発生圧が計算されている。いま熔鋼が凝固しすべて δ 鉄となる場合の発生圧を Schenck および矢島氏の結果から計算すると, Schenck の結果では水素量  $6 \times 10^{-4}\%$  位, 矢島氏の結果によれば水素量  $12 \times 10^{-4}\%$  位で 1 気圧に達し気泡が発生することになる。

\* 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて発表

\*\* 住友金属工業株式会社和歌山製造所, 技術部研究試験課

また矢島氏は凝固途上のガス発生圧と凝固率との関係を求めているが、それによれば水素濃度が  $10 \times 10^{-4}\%$  では凝固終り迄ガス発生圧が1気圧を越すことがない故気泡のない鋼塊がえられ、 $12 \times 10^{-4}\%$  以上の水素量をもつ場合は凝固途上においてすでに1気圧に達し、鋼塊内部に気泡が発生するといっている。

著者がさきに行つた実験結果<sup>5)</sup>では脱酸が充分に行われている限り  $8 \times 10^{-4}\%$  以下の水素含有量ではキルド鋼には気泡は発生しないことが明らかになった。しかるに工業用鉄鋼の熔鋼中の水素含有量は大気中の湿度が高くなるにつれて増加する<sup>6)</sup>とか、その他特別な事情がない限り  $3 \sim 5 \times 10^{-4}\%$  程度で、したがつてキルド鋼で脱酸さえ充分であれば気泡は発生しないわけである。それにもかかわらず我々は現場作業において水素による気泡ならびにピンホールにしばしば直面する。これが如何なる状況により発生するのかその間の事情を明らかにするために、二の例につき実験を行いその結果から考察を加えた。

## II. 鑄 鋼 の 気 泡

鑄鋼はキルド鋼であるがしばしば気泡ならびにピンホールが発生する。砂型を使用する鑄鋼が凝固する時に発生する気泡が熔鋼中に含有されているガスに原因するか砂型の水分に原因するかは現場作業者の常に直面する問題である。この判定は多数の条件が含まれているので正確には下しえないが、その判定のための一手段として同一熔鋼を同一形状の金型と砂型に鑄込み、その試料を真空切削装置で切削して含有ガスを比較することにより、砂型の水分が鑄鋼含有ガスに影響するかどうかを確かめた。

1) 金型ならびに砂型の乾燥温度による鑄鋼含有ガスの変化

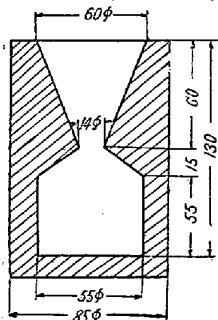


Fig. 1. Mold

Fig. 1 の如き同一形状の金型(銅製)と砂型を製作し、砂型には焼2号砂(混合硅砂, 木節粘土混合)を使用し、通気度は出来るだけ一定になるように詰め、内部に塗型剤(硅砂粉末, 木節粘土, 黒鉛粉末, 糖密, 水混合)をぬつた。まず  $100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  乾燥,  $300^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  乾燥,  $700^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  乾燥と砂型の乾燥温度を変え、その3つの砂型

と金型合計4つの型に高周波溶解鑄鋼を鑄込んだ。冷却後鑄放しのままの試料の表面を1~2mm 旋盤で切削し

て黒皮を落した後仕上げて直ちに真空切削装置中でパイトを使用して切削を行つた。さらに切削のときに生じた切屑を、直ちに学振法水素分析装置で  $800^\circ\text{C}$  に加熱し、そのときに抽出する水素を定量してこの水素量と切削のとき放出した水素量との合計を全水素量とした。これは後述する如く切削時に放出される水素は気泡, ピンホール, 微小空隙等に含有される比較的移動しやすい水素であり, 真空中で  $800^\circ\text{C}$  で抽出される水素は組織中に固溶している比較的移動し難い水素であると考えられるので両者を区別して定量するためである。

なお金型, 砂型による鑄鋼内部含有ガスの差異の比較を真空切削装置を使用せず従来の如く学振法水素分析装置で分析を行うときには  $20\text{mm} \phi \times 30\text{mm}$  の小さい試料を製作しなければならない。このときには気泡中に存在する移動しやすいガスは後述する如く機械加工中に大気中に放出されてしまうものと考えられる。従つて比較的大きな鑄放しの試料 ( $50\text{mm} \phi \times 60\text{mm}$ ) を使用し, 表面の黒皮を落しただけで直ちに真空切削装置で分析を行つたのである。

Table 1, Fig. 2 は分析結果である。この試験に用いた熔鋼は再溶解の高周波溶解鑄鋼であるので全ガス含有量少く、従つて真空切削による放出ガス量も少量である。しかし明らかに真空切削放出ガス量においても金型試料より砂型試料の方がガス量が多く、これは  $800^\circ\text{C}$  抽出切屑水素量においても同様であり、その差はさらに

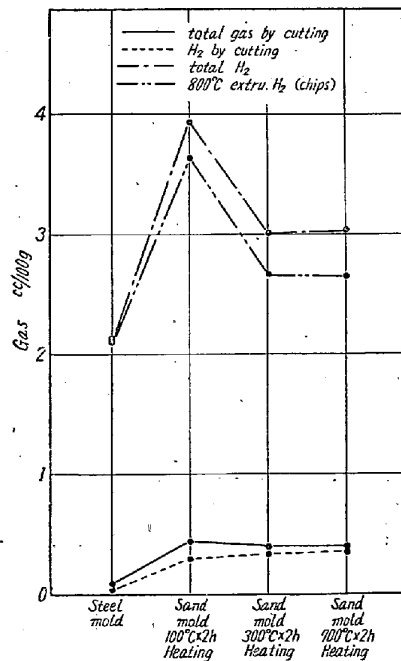


Fig. 2. Change of gas content with different heating temperatures of sand molds.

Table 1. Analysis of gases from cast steel by vacuum cutting (I)  
(change of gas content with different heating temperature of sand molds)

## (a) Vacuum cutting.

Sam- ple	Total gas cc/ 100 g	CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>			CO		N <sub>2</sub>		
		cc/ 100 g	vol. %	cc/ 100 g	vol. %	cc/ 100 g	vol. %	wt ×10 <sup>-4</sup>	cc/ 100 g	vol. %	cc/ 100 g	vol. %	
B 15	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Steel mold no analysis Sand mold 100°C×2h heating Sand mold 300°C×2h heating Sand mold 700°C×2h heating
B 17	0.44	0.00	0.0	0.00	0.0	0.30	68.2	0.23	0.16	36.7	0.00	00.0	
B 18	0.38	0.01	0.3	0.04	1.0	0.34	89.5	0.25	0.00	00.0	0.00	00.0	
B 19	0.40	0.01	0.3	0.02	0.5	0.36	90.0	0.26	0.00	00.0	0.00	00.0	

## (b) Extrusion from chips at 800°C

Sample	Total gas cc/100 g	H <sub>2</sub>			Total H <sub>2</sub> (cutting+extru.) cc/100 g	Total H <sub>2</sub> (cutting+extru.) ×10 <sup>-4</sup> %	Chemical analysis
		cc/100 g	vol. %	wt% ×10 <sup>-4</sup> %			
B 15	5.62	2.10	36.6	1.64	2.10	1.64	C; 0.57% Si; 0.52% Mn; 0.23% P; 0.025% S; 0.018%
B 17	6.11	3.64	59.6	2.84	3.94	3.07	
B 18	5.09	2.67	52.5	2.07	3.01	2.32	
B 19	4.73	2.67	56.5	2.07	3.03	2.73	

Table 2. Analysis of gases from cast steel by vacuum cutting (II)

(Change of gas content with different times from molding to casting)

## (a) Vacuum cutting

Sam- ple	Total gas cc/ 100 g	CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>			Co		N <sub>2</sub>		
		cc/ 100 g	vol. %	cc/ 100 g	vol. %	cc/ 100 g	vol. %	wt ×10 <sup>-4</sup> %	cc/ 100 g	vol. %	cc/ 100 g	vol. %	
B 11	2.20	0.01	0.6	0.01	0.6	1.81	82.2	1.42	0.35	15.1	0.00	0.0	Steel mold Electric furnace cast steel. Sand mold 300°C ×2h heating Electric furnace cast steel. Steel mold High-fre. furnace cast steel. Sand mold 300°C ×2h heating 3days keep high- fre.fur.cast steel.
B 12	2.48	0.00	0.0	0.00	0.0	1.97	79.6	1.54	0.50	20.4	0.00	0.0	
B 13	0.54	0.00	0.0	0.03	6.0	0.45	84.0	0.35	0.04	8.0	0.00	0.0	
B 14	3.56	0.00	0.0	0.02	0.5	2.94	82.4	2.32	0.01	0.3	0.60	16.8	

## (b) Extrusion from chips at 800°C

Sample	Total gas cc/100 g	H <sub>2</sub>			Total H <sub>2</sub> (Cutting+extru.) cc/100 g	Total H <sub>2</sub> (Cutting+extru.) ×10 <sup>-4</sup> %	Chemical analysis %
		cc/100 g	vol. %	wt ×10 <sup>-4</sup> %			
B 11	13.06	4.54	34.8	3.63	6.35	5.05	C; 0.40 Si; 0.32 Mn; 0.64 P; 0.017 S; 0.019 Cu; 0.24
B 12	7.50	3.30	44.0	2.65	5.27	4.19	
B 13	9.25	4.58	49.5	3.83	5.03	4.18	C; 0.42 Si; 0.39 Mn; 0.64 P; 0.023. S; 0.014 Cu; 0.20
B 14	10.17	4.37	48.5	3.46	7.31	5.78	

著しい。また砂型の乾燥温度 300°C, 700°C の砂型試料は、真空切削, 800°C 抽出両ガス共ほぼ同量であるが 100°C の砂型試料は両水素共極めて多く、砂型の湿気が分解して鑄鋼の水素含有量を高めることがわかる。従つて砂型の乾燥温度は 300°C×2h, 700°C×2h で充分であるが、100°C×2h では不充分である。

2) 砂型の放置時間による鑄鋼含有ガスの変化

さらに砂型を製作してから鑄鋼を鑄込むまでの時間が長くなると砂型は大気中の湿気を吸収し、それが鑄鋼のために分解して気泡による不良率が多くなると経験的にいわれている。従つて上述とおなじ金型と砂型を用い、砂型製作後直ちに鑄鋼を鑄込んだ試料と 3 日間放置して鑄鋼を鑄込んだ試料との含有ガスを真空切削装置で切削することにより比較した。

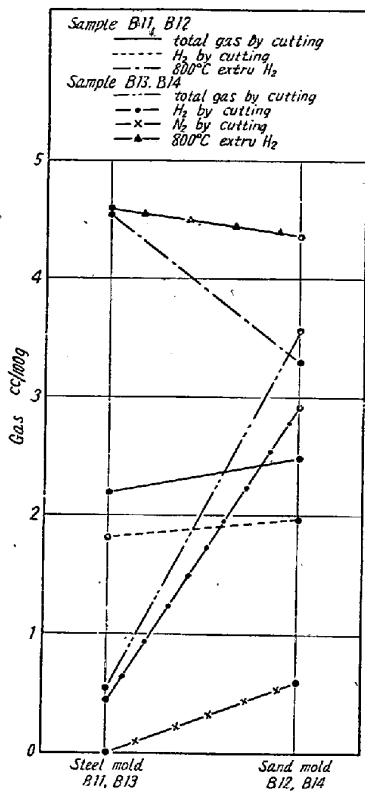


Fig. 3. Change of gases with different times from molding to casting.

の約6倍であり、また砂型試料B14の切削のときには明らかに肉眼で気泡が認められた。これは砂型を製作後数日間放置したために大気中の水分を吸収し、その水分が鑄込まれた鑄鋼のために分解し、水素となつて気泡を生じたものと考えられる。従つて砂型製作後長時間放置することは気泡による不良率を増すことになり、製作後直ちに鑄鋼を鑄込まなければならない。なお Fig. 3 によ

ると切削の 800°C 抽出水素量は金型試料より砂型試料の方が少ない。これに反して上述の如く真空切削放出水素量は砂型試料の方が多し。

これは金型と砂型の冷却速度の差により冷却速度の速い金型試料では水素が凝固時に放出しにくい状態に鋼の組織中に押し込められるものと考えられる。

III. 鍛造用大型鋼塊内部の水素含有量

鍛造用大型鋼塊の中心部の水素含有量は鋼塊表面の水素含有量の3~4倍の多量に達するものである。従つて鋼塊中心部は多量の水素ならびに他のガスを含有しており、それが過飽和に存在するものと考えられ、水素の発生圧が1気圧以上になつて気泡発生の原因になりうる\*。従つて塩基性電気炉溶解 12 t 鋼塊の鍛造した素材を用い、その中心部から 50mmφ×200mm の試料5本を採取して、真空切削装置を用いて真空切削を行うと共に、常温放出ガスを測定して拡散恒数を計算し、それより凝固時の鋼塊内部の水素含有量を推定した。採取試料の位置は縦断面、横断面ともに鋼塊の中心部に当る。

なおこの際水素は常温においても鋼中を拡散し常に大気中に放出されているものであるから実験までに相当量の水素が逃げ去つているわけである。この実験に用いた素材の溶解より実験開始までの時間的経過は次の通りである。

- 1950, 2, 21 塩基性電気炉溶解, 鋼塊 12 t
- 1950, 2, 23 第1回鍛造
- 1950, 3, 11 第2回鍛造 (鍛造比合計 7.2)
- 1950, 4, 30 機械加工完成
- 1950, 10, 7 第1回真空切削
- 1950, 11, 8 第2回真空切削
- 1950, 10, 6 常温放出測定開始

Chemical analysis (ladle) and H<sub>2</sub> analysis of samples.

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Cr %	H <sub>2</sub> wt% (casting)
0.35	0.22	0.57	0.011	0.011	0.20	0.30	4.62 × 10 <sup>-4</sup>

1) 常温放出ガス測定

従来鋼材より放出するガスの測定方法としては (1) 直接に放出されたガスを定量する方法 (2) 間接に試料のガス分析を行い、その結果から逆に放出水素量を計算

\* 実際には大型鍛造品から製作した船舶用部品より、水素が常温で発生しそれが油中で気泡状に認められることが屢々ある。

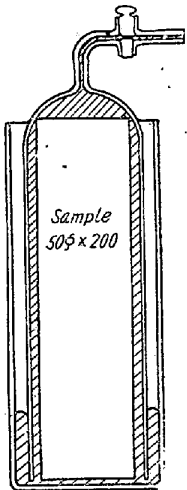


Fig. 4. Apparatus for measuring of discharged gas at room temperature

する方法の2種類がある。しかし2方法とも試料が小さいときには常温または常温近くの温度で放出されるガス量は極めて少いので、その放出量を正確に測定することは困難である。従つて50mmφ×200mmの比較的大きな試料を用い、(1)の方法を採用し、Fig. 4に示す如く硝子製容器中に水銀を入れて、その中へ試料を入れ常温に放置した。試料より放出される水素は徐々に浮力のために水銀中を上昇して容器の上部に溜る。そのガスを1日毎にオルザット微量ガス分析装置で分析した。なおこのときに試料と硝子容器の接触部に水銀が充分ゆきわたらず、硝子壁との間に空間を生じ分析誤差の原因となるのを避けるために、試料に機械加工をして四点で硝子と接触させ接触箇所を出来るだけ小さくした。

Table 3は放出ガスの分析結果の一部を示したものであるが、これによると放出ガスの大部分は水素であり他に僅かに窒素を含有している。また Fig. 5, Fig. 6

する方法の2種類がある。しかし2方法とも試料が小さいときには常温または常温近くの温度で放出されるガス量は極めて少いので、その放出量を正確に測定することは困難である。従つて50mmφ×200mmの比較的大きな試料を用い、(1)の方法を採用し、Fig. 4に示す如く硝子製容器中に水銀を入れて、その中へ試料を入れ常温に放置した。試料より放出される水素は徐々に浮力のために水銀中を上昇して容器の上部に溜る。そのガスを1日毎にオルザット微量ガス分析装置で分析した。なおこのときに試料と硝子容器の接触部に水銀が充分ゆきわたらず、硝子壁との間に空間を生じ分析誤差の原因となるのを避けるために、試料に機械加工をして四点で硝子と接触させ接触箇所を出来るだけ小さくした。

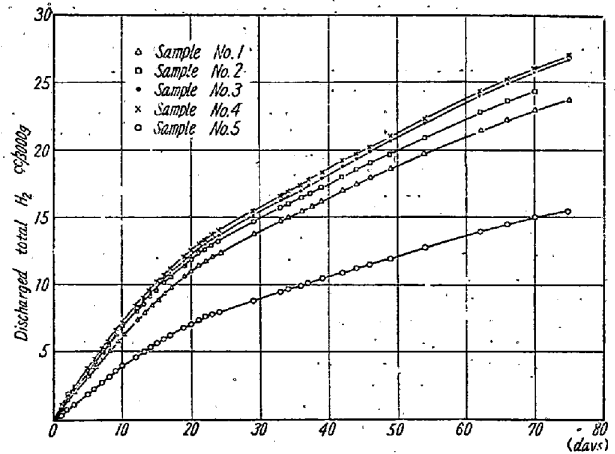


Fig. 6. Discharged hydrogen (total)

は常温水素放出の状態を示したものであり、Fig. 5は1日間に放出された水素量をあらわしたもので、日によつて放出量が異なり、日数が経過するにつれて放出量が減少することを示している。Fig. 6は放出全水素量で放出曲線は滑めらかな線をなしている。

2) 拡散恒数の計算

常温における鋼中の水素の拡散恒数は現在までのところ正確に求められていない。川口、藤田両氏<sup>6)</sup>は試料に高温で水素を飽和吸収せしめ、油または水中冷却後ある日数乾燥器中に放置しておいて、10日置きに1つずつ取

Table 3. Analysis of discharged gases (Sample No. 5)

Day	Total gas cc	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	H <sub>2</sub> cc	N <sub>2</sub> cc	H <sub>2</sub> cc/100 g	H <sub>2</sub> wt% × 10 <sup>-6</sup>	Room temp. °C	Atm. pres. mm Hg
1	0.72	0.00	0.00	0.66	0.06	0.0190	1.76	15	768
2	0.71	0.00	0.00	0.71	0.00	0.0221	1.99	15	769
3	0.70	0.00	0.00	0.69	0.01	0.0198	1.78	18	765
4	0.78	0.00	0.01	0.76	0.01	0.0219	1.97	—	—
5	0.84	0.00	0.00	0.75	0.09	0.0214	1.93	15	766
7	0.66	0.00	0.00	0.66	0.00	0.0196	1.76	13	770
8	0.64	0.00	0.01	0.61	0.02	0.0178	1.60	16	767
9	0.74	0.00	0.00	0.73	0.00	0.0221	1.99	16	767
10	0.74	0.00	0.00	0.75	0.01	0.0215	1.94	19	771
11	0.77	0.00	0.00	0.69	0.08	0.0197	1.77	18	771

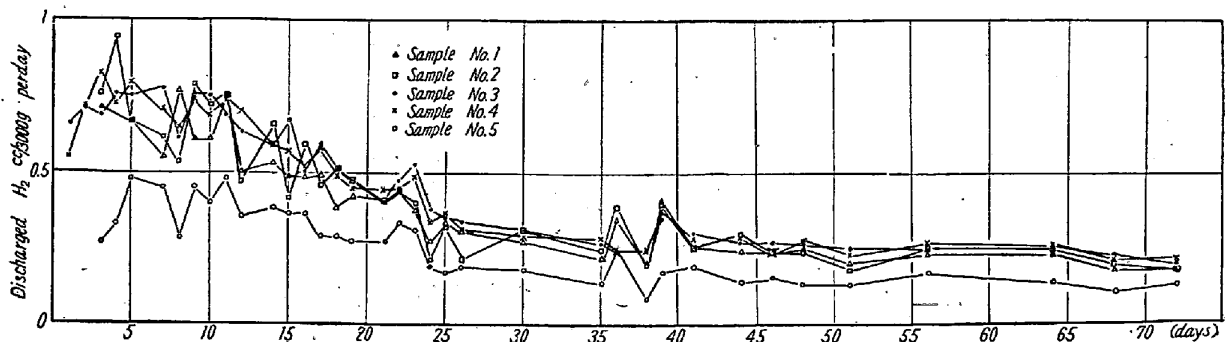


Fig. 5. Discharged hydrogen (per day)

出し真空加熱抽出法により全含有水素量を測定した。その結果炭素鋼では  $1.23 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{sec}$  を得ている。本研究においては放出量測定中は試料の表面に常に水銀が接触しているの、鋼中の拡散以外に表面の条件を考慮に入れなければならない。が仮りに鋼中の拡散のみを考えると、上述の放出曲線を用いて川口、藤田両氏の計算された Fick の拡散方程式による方法<sup>9)10)</sup>により拡散恒数を求めた。

すなわち鋼中の水素は Fick の拡散方程式によつて拡散するものとするとき次式が成立する。

$$\frac{\partial V}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$$

この式において  $V$  は水素濃度、 $t$  は時間、 $D$  は拡散恒数、 $x, y, z$  は試料の縦横および高さの方向を示す。

この式の初期条件として  $t=0$  のとき  $V=V_0$  (試料の水素含有量) とおき、境界条件として

$$x=0, y=0, z=0 \\ x=a, y=b, z=c$$

においてそれぞれ  $V=0$  と置きうる。ただし  $a, b, c$  は試料の縦横長さである。なお本放出量測定の試料は  $500 \text{mm} \phi \times 200 \text{mm}$  の円棒であるが計算を簡単にするために同体積の  $44.3 \text{mm} \times 44.3 \text{mm} \times 200 \text{mm}$  の角柱として上式に代入した。

この初期および境界条件を用いてこの微分方程式を解くと今時間  $t_1$  および  $t_2$  における放出水素量をそれぞれ  $q_1$  および  $q_2$  とすれば

$$D = 2.3026 \frac{(\log q_1 - \log q_2)}{(1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2) \pi^2 (t_2 - t_1)}$$

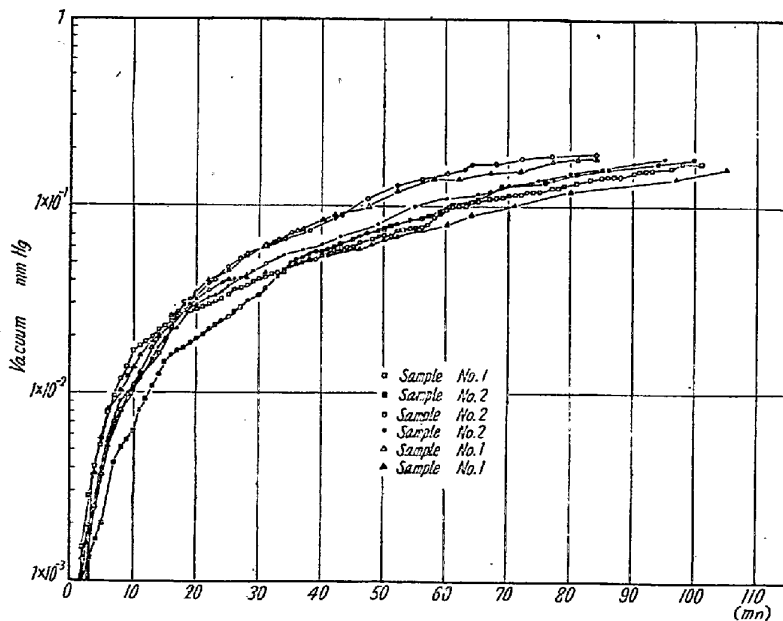


Fig. 7. Change of pressure in cutting forged samples

この式に上述の常温放出水素量を入れて計算した結果拡散恒数は次表の如くなり、いずれも  $10^{-7}$  の範囲で川口、藤田両氏の値とよく一致している。

Diffusion constant of hydrogen in steel  
at room temperature

Sample	Diff. const. cc/sec/100 g
No. 1	$5.61 \times 10^{-7}$
No. 2	$6.57 \times 10^{-7}$
No. 3	$5.99 \times 10^{-7}$
No. 4	$5.61 \times 10^{-7}$
No. 5	$5.53 \times 10^{-7}$

3) 真空切削ガス分析

常温放出ガスを測定した試料の中、試料 No.1, 試料 No.2 を  $50 \text{mm} \phi \times 200 \text{mm}$  のそのまま真空切削装置中にとりつけ、高真空部を  $1 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  まで排気した後バイトで切削を行い、圧力の変化を連続的に30秒毎にピラニー真空計で測定した。その結果はいずれも Fig. 7 に対数目盛で示す如く圧力の上昇は一致しており、切削時のバイトの送りの速さ等の条件の変化により放出ガス量には大差ないことを示している。また切削時には気泡、ピンホールは認められなかつた。切削放出ガスの分析値は Table 4 に示す如く水素が大部分であり CO ガスそれにつき  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  ガスは極く微量である。

次に真空切削装置中で切削した鋼材の切屑を切削終了後直ちに集め、エーテルで洗滌した後に直ちに学振法水素分析装置で  $800^\circ\text{C}$  に加熱し、1時間保持して抽出ガスを捕集分析した。その結果は Table 4 に示す通りである。すなわち過飽和にガスを含有している鋼材を真空切削装置で切削するときには、鋼材中に含有されるガスは切削に際し放出されるガスと、切削時に放出されずに切屑の真空加熱により始めて抽出されるガスとに分けられる。この切削により放出されるガス量の全ガス量(切削放出全ガス量+切屑  $800^\circ\text{C}$  抽出全ガス量)に対する割合は 20~30% であり、また切削による放出される水素量の全水素量(切削放出水素量+切削  $800^\circ\text{C}$  抽出水素量)に対する割合は 40~50% である。

この試験において従来鋼材中の水素分析法として採用されている学振法を採用するときには  $20 \text{mm} \phi \times 30 \text{mm}$  位の小さい試料を製作するのでその機械加工中にすでに常温で水素

Table 4. Analysis of gases from forged steel by vacuum cutting.

## (a) Vacuum cutting

Sample	Cutting day	Total gas cc/100 g	CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>			CO	
			cc/100 g	vol. %	cc/100 g	vol. %	cc/100 g	vol. %	wt ×10 <sup>-4</sup> %	cc/100 g	vol. %
No. 1	1950	2.02	0.02	0.9	0.02	0.9	1.64	80.9	1.34	0.37	17.0
	10.7										
	1950										
No. 2	1950	1.58	0.01	0.9	0.01	0.3	1.44	91.2	1.12	0.11	7.5
	10.16										
	1950										
No. 2	11.2	1.06	0.01	0.9	0.00	0.0	0.94	88.7	0.81	0.14	13.2
	11.2										
	11.2										

## (b) Extrusion from chips at 800°C

Sample	Cutting day	Total gas cc/100 g	H <sub>2</sub>			Total H <sub>2</sub> (Cutting + Extrusion) cc/100 g	Total H <sub>2</sub> (Cutting + Extrusion) ×10 <sup>-4</sup> %	Cutting H <sub>2</sub> /total H <sub>2</sub>
			cc/100 g	vol. %	wt ×10 <sup>-4</sup> %			
No. 1	1950	7.18	2.58	35.1	2.11	4.22	3.42	38.9
	10.7							
	1950							
No. 2	11.8	2.44	1.15	47.2	0.94	2.42	2.00	52.5
	11.8							
	11.8							
No. 2	1950	5.52	3.30	59.6	2.66	4.74	3.78	30.4
	10.16							
	1950							
No. 2	11.2	3.69	1.40	38.0	1.18	2.34	1.99	40.2
	11.2							
	11.2							

は逃げきつているわけで、実際の水素分析値よりも低値を示す訳である。この常温で逃げさる水素は上述の真空切削により放出される水素に相当するわけで、このことは次の実験結果に明らかに示されている。すなわち真空切削装置で切削した試料 No. 1 の第2回、第3回切削の切屑を学振法水素分析装置で温度を順次にあげて加熱し、その温度で 30mn 間保持して抽出される水素量を測定した。その結果は Fig. 8 に示す如く、100°C、200°C、300°C の比較的低温では切屑の水素は抽出されず、400

°C 付近から始めて抽出され 1000°C まで抽出される。そしてその量は試料 No. 1 では真空切削により放出される水素量が平均 1.2cc/100 g であるに対し、400°C 以上で放出される水素量は平均 1.6cc/100 g である。つぎに同様におなじ鋼材から 20mm φ × 30mm の学振法水素分析試料を採取し、それぞれの温度で30mn 間保持して抽出される水素量を測定した。結果はおなじく Fig. 8 に示される通りであり、学振法による水素分析結果の平均値は約 1.5cc/100 g でこれは真空切削の切屑の 400°C 以上で抽出される水素量 1.6cc/100 g にほぼ一致する。すなわち学振法では試料が小さくなったため、同一試料から真空切削で放出される水素量に相当する量が試料製作の機械加工時に放出されてしまっており、分析結果が低くなる訳である。従つて過飽和に水素を含有している試料の水素分析は大きい試料を用い真空切削装置で分析した後切屑の水素を抽出してその合計を全水素量としなければならない。

## 4) 凝固時の鋼塊中心部水素含有量の算定

以上の数値から凝固時の鋼塊中心部の水素含有量を推定した。水素は常温に放置しても放出するものであるから鋼塊からも放出し、また鍛造、機械加工、各種試験中

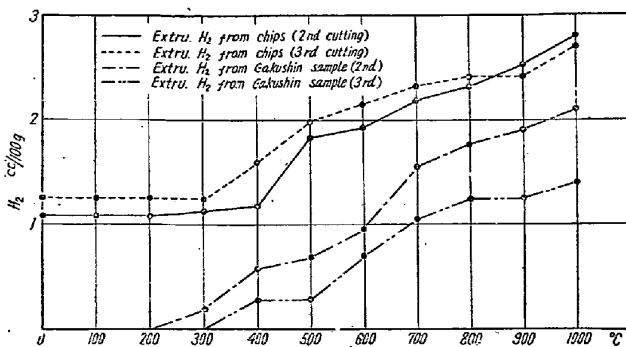


Fig. 8. Comparison of hydrogen content determined by vacuum cutting method and Gakushin method.

も放出しつづけるものである。従つて鋼塊製作時より真空切削装置で分析を行つたときまでの日数を計算し、その間測定した拡散係数で放出し続けるものとした。その放出量と真空切削分析量ならびに切屑抽出量を合計して鋼塊凝固時の全水素量とした。その計算の結果は次表の通りである。

Total hydrogen in ingot center (calculated)

Sample	Analysis	Vacuum cutting H <sub>2</sub> cc/100 g	Vacuum extrusion (chip) H <sub>2</sub> cc/100 g	Total H <sub>2</sub> cc/100 g	Months from casting	Diffusion constant × 10 <sup>-7</sup>	Discharged hydrogen H <sub>2</sub> cc/100 g	Total H <sub>2</sub> in ingot center H <sub>2</sub> cc/100 g	Total H <sub>2</sub> in ingot center H <sub>2</sub> × 10 <sup>-4</sup> wt%	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (Yajima)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (Schenck)
No. 1	1950	1.64	2.58	4.22	7	5.61	10.09	14.31	12.8	1.2	4.6
	10.7										
	1950 11.8	1.27	1.15	2.42	8	5.61	11.78	14.20	12.7	1.2	4.6
No. 2	1950	1.44	3.30	4.74	7	6.57	11.82	16.56	14.9	1.4	6.2
	10.16										
	1950 11.2	0.94	1.40	2.34	8	6.57	13.79	16.13	14.5	1.4	6.2

この鋼塊中心の推定水素含有量を水素の発生圧に計算すると矢島氏<sup>4)</sup>の結果では約 1.2, 1.4 気圧, Schenck<sup>2)</sup>の結果では約 4.6, 6.2 気圧になる。他に CO, N<sub>2</sub> の発生圧も考えられるわけで鋼塊の中心部は気泡が発生する状態にあると考えられる。従つて大型鋼塊の造塊時には熔鋼の水素含有量が 3~5×10<sup>-4</sup>% でも水素の偏析により鋼塊の中心部は水素の δ 鉄における発生圧が 1 気圧以上になり気泡が発生する可能性があるわけである。

### III. 結 言

水素による気泡発生の実例として鑄鋼の砂型による気泡ならびに大型鋼塊の中心部の水素濃化による気泡につき考察を行つた。その結果次のことが判明した。

1) 鑄鋼に発生する気泡に関しては砂型の湿気が分解して気泡の原因になることが判明した。また砂型の乾燥温度不十分のときも気泡を発生し、実験を行つた試験片については 300°C×2h の乾燥では充分であつたが 100°C×2h の乾燥では不十分であつた。

2) 砂型を製作してから熔鋼を鑄込むまでの時間がながくなると砂型は大気中の湿気を吸収し、それが熔鋼のために分解して気泡を生ずる。

3) 大型鋼塊を鍛造した鋼材の常温放出ガスを測定して、大部分が水素であり、その拡散係数は計算の結果 10<sup>-7</sup> の値であつた。

4) この鋼材を真空切削装置で切削して分析し、その

水素量に切屑の真空加熱抽出水素量を加えて鋼材の全水素量とし、それに鑄込時より放出された水素量を拡散係数より計算して加え、鋼塊凝固時の中心部の水素量を推定した。その結果は水素の発生圧は 1 気圧より遙かに高く気泡発生の原因になることが判明した。

### 総 括

本論文は鉄鋼中の気泡の発生状況を明らかにし、あわせてその防止方法をたてるために行つた実験の結果である。

本実験の結果つぎのことが判明した。

1) 真空切削装置を設計して組み立て、気泡内のガスの分析を行つた結果主成分は水素、窒素であり、気泡内のガスの成分は脱酸条件により異なる。

2) CO による気泡の発生限界は Si 脱酸の場合は C 0.30~0.40% の領域で Si 0.10% 以下であり、さらに炭素量が増加すると CO 気泡が発生しない限界は Si 0.20% まで増加する。また Al 脱酸の場合は Al 約 0.01% である。

3) 水素による気泡の発生は炭素含有量 0.20~0.50% の領域で水素の含有量が増加するにつれて気泡の発生領域が Si 0.10% から 0.20% に増加する。しかしながら水素含有量 80×10<sup>-3</sup>% 以下では 0.20% 以上に Si を含有する場合には水素含有量が増加しても気泡は発生しない。これは Al 脱酸の場合も同様である。

4) 窒素による気泡の発生は炭素含有量 0.20~0.50% の領域で窒素の含有量が増加するにつれて、気泡の発生領域が Si 0.10% から 0.20% に増加する。さらに Al 脱酸の場合には窒素による気泡はきわめて発生しやすいが、この原因は不明である。

5) 鑄鋼に発生する気泡に関しては砂型の湿気が分解



して気泡の原因になることが真空切削装置による分析結果より判明した。

6) 大型鋼塊中心部の凝固時の水素含有量を真空切削装置による分析値ならびに測定した拡散恒数から計算した結果、いずれも発生圧にして1気圧以上であり、気泡発生の主要原因になり得ることが判明した。

鉄鋼中の気泡は凝固に際し各ガスの発生圧の総和が外気圧+静圧+気泡の生成圧の総和より大となれば発生するわけである。リムド鋼においてはCOの発生圧がきわめて大きく、リミングアクションを起すが、キルド鋼になると脱酸によりCOの発生圧が低下して水素、窒素が気泡の原因になり得る。本実験によりその間の事情ならびにその限界が明らかになり、また工業用キルド鋼の普通の水素含有量程度では脱酸さえ充分ならば水素は気泡の主要原因にならず、鑄鋼の砂型の湿気の分解、大型鋼塊の水素の偏折による濃化等の条件で始めて気泡発生の主要原因になることが判明した。

以上鉄鋼中の気泡の発生は  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{N_2}$  の全圧によるとすると普通の脱酸量、普通の窒素量で水素含有量が高く気泡が発生する場合には、脱酸をさらに強く行い  $P_{CO}$  を著しく低くすると気泡が発生しなくなる可能性があるわけである。たとえば Si よりも強力な脱酸、脱窒作用を有する Al, Ti 等を使用することによつて  $P_{CO}$ ,  $P_{N_2}$  を減じ気泡の発生を防止することが出来るわけである。従来キルド鋼の気泡ならびにピンホールは水素によるとして水素の減少を目標として精錬造塊が行われて来たわけであるが、上述の考え方からすれば、水素の減少に努力することは勿論のことながら同時に強力な脱酸剤

乃至脱窒剤を用いて酸素および窒素量を減ずることが気泡のない健全なキルド鋼塊をうるための条件と考えられる。

本実験は著者が製鋼所研究課勤務時代より引続き行つたものであります。本実験に関し御鞭撻いただきました小島健二技師長兼技術部長ならびに直接種々御指導下さいました工学博士下川義雄研究試験課長に厚く御礼申し上げます。

また製鋼所において種々御指導いただきました工学博士山本信公副所長、理学博士三井三郎現大阪チタニウム取締役、工学博士住友元夫技師長、ならびに実験当初より種々御指導御鞭撻いただきました理学博士大中都四郎製鋼課長に対し厚く御礼申し上げます。

(昭和30年10月寄稿)

#### 文 献

- 1) 下川義雄: 日本金属学会誌 **18** (1954) A-83
- 2) H. Schenck: *Physikalische Chemie der Eisenhüttenwesen* II (1934) 145
- 3) A. Sieverts, G. Zöpf & H. Moritz: *Z. Phys. Chem.* **188** (1938) 19
- 4) 矢島: 鉄と鋼, **30** (1944) 221
- 5) 藤井毅彦: 鉄と鋼 **42** (1956) 391
- 6) 児玉, 宮元: 住友金属 **6** (1954) 9
- 7) 矢島: 鉄と鋼, **23** (1938) 40
- 8) 川口, 藤田: 日本金属学会誌, **6** (1942) 516
- 9) Smithell, Ransley: *Proc Roy. Soc.* **155** (1936) 195
- 10) 小平: 物理数学 (岩波) **2** (1940) 478