

Fig. 4. The effect of temperature and distance from the surface on the decarbonization.

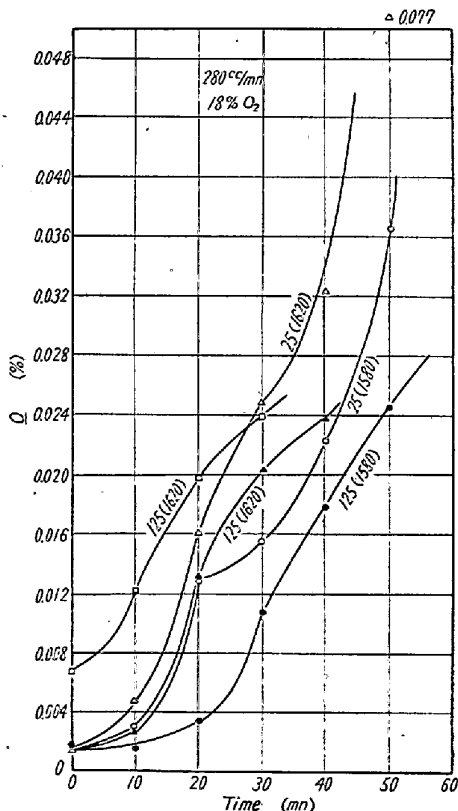


Fig. 5. The behavior of the oxygen in molten iron following the decarbonization.

にズレのあることがわかる。

かように供給酸素が過剰と考えられる範囲においても、依然として酸素の供給によつて脱炭反応が支配されているとみられる実験結果がえられた

このような結果が本実験の条件に特有なものかどうか問題があるが、脱炭速度の遅れは製鋼炉内の冶金反応と密接な関係を持っており、さらに検討、考察を加えて報

告したい。

### III. 結 言

脱炭反応の進行に、fume の発生が重要な関連をもつことを認め、脱炭速度の遅れについて検討した。

### (75) 鋼中の残留水素について

東北大学工学部

工博 的場 幸雄・○不破 祐

Residual Hydrogen in Steel.

Dr. Sachio MATOBA and Tasuku FUWA.

### I. 結 言

鋼中の水素は造塊の過程で健全なる鋼塊の歩留を低下させ、加工の過程に白点その他損傷の主な原因の一つに考えられている。近時工業的にも真空造塊を行ない、脱水素にも効果をあげているが、すべて真空処理を行なうことは実際的ではない。したがつて水素がいかなる経路により鋼中に含まれるかを知り、放出しやすい水素がいかなる要因に影響されて残留するかを知り得るならば、実際作業上きわめて有益なことと思われる。

鋼中に水素浸入の経路としては次の様な過程が考えられる。

- i 製鋼原料、造滓剤、脱炭剤などの中に含まれている水素または水分から入つて来るもの。
- ii 炉床、懸堰、取鍋などの炉材または鑄型中の水分から侵入するもの。
- iii 製鋼炉内の水蒸気が鋼滓を通じて侵入するもの。
- iv 出鋼または造塊中に熔鋼が大気中の水蒸気と反応して侵入するもの。

以上の中 i と iii については殊に多くの人々<sup>1-12)</sup>の関心を集め、熔鋼中の水素量が季節により変動があることはすでに多くの人々により指摘され、とくに小林氏<sup>5)6)</sup>は年間にわたる同一鋼種の鑄込み前の鋼中の水素量と大気中の湿度との相関性をあきらかにした。一方沢氏<sup>13)</sup>や J. Walsh 氏<sup>14)</sup>は鋼滓の水素量と鋼滓と平衡する水素または水素水蒸気との関係を研究し、熔鋼中への水素浸入につき示唆多い結果をあきらかにした。

本研究は前記 iv の過程を検討する目的で行なつたもので、熔鋼が大気中を落下するかわりに、熔鋼上を一定圧の水蒸気を通してさせた。凝固後の鋼塊に残留する水素量と大気中の湿度との関係をあきらかにし、また鋼中の二三の共存元素が残留水素におよぼす影響を検討した。

### II. 実験方法

約 35 g の試料をマグネシア坩堝中で純窒素気流中で

高周波誘導加熱し、約 15 mn 後に熔融させ、注意深く徐々に温度をあげて 15 mn 後に 1550°C とする。そこで一定圧の水蒸気をもつた窒素気流を熔鋼中を通じ、30 mn 間 1550°C に保持する。30 mn 後電力を切りただちに純窒素気流に切りかえて、純窒素気流中で 10 mn 間冷却する。電力をきる 20 sec 前に約 0.35 g の Al を鎮静用に添加する。窒素の流量はつねに 25 ml/mn に保たれる。

炉内で 10 mn 間凝固後冷却させた試料を手早く取出してマグネシア坩堝を取除き（必要ならグラインダーを用いるが、出来るだけ軽く表面から附着物を除く）一定場所に 15 mn 間放置する。

かくてすべての試料は電力を切つてから 25 mn 後に真空加熱法による学振定量装置を改めた装置により水素を定量した。すなわち水素定量装置はいつでも定量可能な状態に保ち、空気中に 15 mn 放置された試料を直ちに装置に装入し、最初に室温で 10 mn 間ガスを捕集し、さらに 1000°C に加熱して抽出されるガスを捕集し、両者の水素量を合計したものを残留水素量とする。

熔解条件を前述のように一定にするために、また凝固後のガス放出条件を出来るだけ一定にするために、試料はすべて 15 mm φ × 25 mm の円筒を内径 18 mm 深さ 45 mm のマグネシタ坩堝中で熔解した。

### III. 実験結果

大気中の水蒸気分圧と、前述のような条件下で凝固冷却した試料中の残留水素量との間に関係があるものか否かを知るために、日本の雨期平均湿度を考慮に入れて窒素気流中の水蒸気分圧を 0.0292, 0.0242, 0.0190, 0.0121 気圧とし、0.5% C 鋼と 1.3% C 鋼について行なつた。8~10 熔解試料の残留水素量の平均値を示すと、Table 1 のようになる。熔解前の 1.3% C 鋼の水素含有量は 0.54 cc/100 g (0.48 ppm)

Table 1. Residual hydrogen in the specimen in accordance with partial pressure of water vapor in atmosphere.

Partial pressure of H <sub>2</sub> O atm	Residual hydrogen cc/100gr		in 0.0001% = ppm	
	0.5% C steel	1.3% C steel	0.5% C steel	1.3% C steel
0.0121	—	0.88	—	0.8 <sub>0</sub>
0.0190	—	1.16	—	1.0 <sub>4</sub>
0.0242	—	1.20	—	1.1 <sub>0</sub>
0.0292	0.80	1.32	0.72	1.2 <sub>0</sub>

1.3% C 鋼については水蒸気分圧が高くなるにともなつて残留水素量も増加している。0.5% C 鋼は常に、1.3% C 鋼に比して低値を示した。

次に窒素気流中の水蒸気分圧 0.0292 atm のもとで、共存元素が残留水素量におよぼす影響を炭素、ニッケル、クロム、マンガンについて行なつた。熔解試料の成分と残留水素量の平均値を Table 2 に示す。

Table 2. Mean values of residual hydrogen in various specimens.

Chemical composition of the specimen				Mean value of residual hydrogen	
%C	%Ni	%Mn	%Cr	H <sub>2</sub> cc/100gr	ppm
0.50	—	—	—	0.80	0.7 <sub>2</sub>
1.30	—	—	—	1.32	1.1 <sub>9</sub>
0.05	1.05	—	—	0.94	0.8 <sub>5</sub>
0.05	5.00	—	—	1.03	0.9 <sub>3</sub>
0.05	11.28	—	—	1.24	1.1 <sub>1</sub>
1.33	10.29	—	—	2.41	2.1 <sub>7</sub>
0.50	—	12.5	—	3.67	3.3 <sub>2</sub>
0.08	—	—	13.0	3.76	3.3 <sub>9</sub>
0.30	1.58	—	0.64	1.65	1.4 <sub>9</sub>
0.15	9.41	—	17.95	5.02	4.5 <sub>2</sub>
0.33	—	0.58	1.36	1.85	1.6 <sub>7</sub>

以上の結果からニッケル含量の増加とともに残留水素量も増加するが、マンガンやクロムの影響程大きくはない。炭素は残留水素を増加するが、合金元素と共存する場合も炭素は水素の放出を遅らせることがあきらかにされた。

ニッケルは熔鋼の水素溶解速度を早める元素である<sup>5)</sup>が、クロムは水素放出を遅らせる元素である。不銹鋼のように水素溶解速度を早めるニッケルを多量に含み、しかも水素放出を遅らせるクロムを同時に多量に含有する場合は、多量の残留水素が予想されたが、本実験においても不銹鋼溶解試料の結果は最大値を示している。

### 文 献

- 1) 小林佐三郎: 鉄と鋼, 23 (1937), p. 954~962.
- 2) W. A. HARE & G. SOLER: Trans. Amn. Soc. Metals, 25 (1937), p. 1077~1184.
- 3) 小林佐三郎: 鉄と鋼, 24 (1938), p. 227~234.
- 4) P. HERASYMENKO et al: Arch. Eisenhüttenw, 41 (1940/41), p. 109~115.
- 5) 小林佐三郎: 鉄と鋼, 25 (1940), p. 745~773.
- 6) 小林佐三郎: 日本学術振興会第 19 委員会報告 X (1941), p. 209~210.
- 7) W. H. HATFIELD et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 148 (1943), I, p. 416.
- 8) C. SYKES et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 156 (1947), I, p. 155.
- 9) C. E. SIMS et al: Proc. Elect. Fur. Steel, 5 (1947), p. 106~130.
- 10) D. J. CARNEY et al: Proc. Elect. Fur. Steel, 6 (1948), p. 34~45.
- 11) C. W. POWELL et al: Proc. Elect. Fur. Steel, 6 (1948), p. 66~69.

- 12) S. F. CARTER: Proc. Elect. Fur. Steel, 7 (1949), p. 267~301.
- 13) 沢繁樹: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1166~1172.
- 14) J. H. WALSH et al: J. Metals 8 (1959), p. 1568~1576.
- 15) 的場幸雄・不破祐・佐藤昭喜: 学振 19 委 2317 (1951).

(76) 水蒸気の溶融鋼滓への溶解平衡について

(鋼滓中の水素に関する研究—I)

川崎製鉄技術研究所

工博 今井光雄・○大井 浩・江見俊彦

On the Equilibria of Hydrogen between Water Vapor and Molten Slags.

(A study on hydrogen in steelmaking slags — I)

Dr. Mituo IMAI, Hiroshi Ooi and Toshihiko EMI.

I. 緒 言

溶鋼中の水素の挙動を明らかにするには、炉内雰囲気ガス—溶鋼間の水素の挙動のみならず鋼浴と炉内ガスの中間にある鋼滓を通しての、炉内雰囲気ガス—鋼滓、鋼滓—溶鋼、間における水素の挙動を知る必要がある。

著者らは前報<sup>1)</sup>において鋼滓中の水素の分析法について報告したがこの分析法を用いて現場鋼滓中の水素の挙動を調査した結果鋼滓は溶鋼の数倍の水素を含むことや鋼滓の水素の吸収放出は溶鋼のそれに比して若干遅い傾向を認めた。しかし現場鋼滓においては影響する因子が多いので鋼滓中の水素の挙動の正確な評価は困難であった。今回この問題を明らかにするため実験室で水蒸気雰囲気の下で CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 3 成分系合成鋼滓および塩基性平炉低炭素鋼滓への水素の溶解吸収における平衡到達時間および水蒸気分圧の影響を求めた。この結果を報告する。

II. 実験装置

水蒸気のキャリアーガスとしてアルゴンを使用した。市販のアルゴンシリンダーからガス清浄装置、流量計、水蒸気飽和器、恒温槽を通して所定の水蒸気分圧のガスを反応炉に導入する。水蒸気の凝結を防ぐため恒温槽から反応炉までの間は管の予熱を行なった。反応炉の構造は Fig. 1 に示すごときもので加熱には炭化珪素発熱体を用いている。炉内に反応管としてシンターアルミナ製内径 38mm 外径 48mm 長さ 900mm の気密な管を設置し内部に熱遮蔽板を有するガス導入管および温度

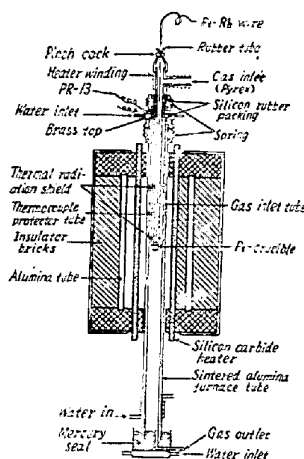


Fig. 1. Design of the furnace used in the experiment.

測定用の熱電対保護管を取付けている。鋼滓を入れる白金坩堝は上部 24mmφ 底部 18mmφ 高さ 16mm 厚み 0.25mm のもので白金ロジウム線でガス導入管を通して吊しておく。反応炉は ±1°C の均熱帯約 50mm を有しガス導入管のガス出口より上部 100mm は 1200°C 以上に加熱されている。反応管の下部 300mm は炉外に出し水冷し下端は水銀シールしこの水銀は鋼滓の急冷にも用いる。

III. 鋼滓試料の調整と実験方法

実験用合成鋼滓は CaO-SiO<sub>2</sub> の 2 成分系が望ましかつたが融点が高いので酸化鉄を 24% および 33% 添加して 3 成分系とした結果広範囲の塩基度をとることができた。沈降炭酸カルシウム、石英、硝酸第一鉄より作った CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を適当に配合し白金坩堝中 1550°C で溶解し急冷後 -100 mesh に粉碎して準備した。塩基性平炉低炭素鋼滓は現場炉内から汲出し急冷後 -100 mesh に粉碎し磁選したものを用いた。供試鋼滓の組成を Table 1 に示した。

Table 1. Chemical composition of slags used.

Slag	Check analysis (mol%)				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	(FeO)t	MgO	MnO
CaO-SiO <sub>2</sub> - (FeO)t ternary synthetic slag	A	21.6	52.0	26.4	
	B	29.1	46.4	24.5	
	C	33.3	42.4	24.3	
	D	38.7	37.0	24.3	
	E	52.0	25.1	22.8	
	F	57.6	18.7	23.7	nil
	G	18.8	47.2	34.0	
	H	26.6	40.6	32.8	
	I	31.9	35.2	32.9	
	J	33.4	33.0	33.6	
	K	46.7	23.5	29.8	
	L	51.0	16.3	32.7	
Basic O. H. low C. steel slag	40.1	15.2	16.7	17.9	7.6

恒温槽を所定の温度に昇温し反応炉を 1550°C に保持した後鋼滓試料 6g を入れた白金坩堝を反応管内に入れ水銀シールをする。清浄装置を通した乾燥アルゴンで反応管内を置換し白金坩堝を吊上げる。乾燥アルゴン気流中で鋼滓が溶融し 1550°C に達してから 30 分間保持した後コックを切換えてアルゴンを飽和器、恒温槽を通し