

- rolegierungen, (1953) 313  
 12) Eljutin Poawlow, Lawin, Ferrolegierungen  
 Die Electro-metallurgie) (1954) 108  
 附記: 本研究講演大要本誌第41年3号25頁の

Table の誤記を次の如く訂正致します。

Table 1. No. 2 の  $\text{CaC}_2$  3.80% は 4.80%.

Table 2. No. 2 及び 4 の C 1.10 および 1.32 は,  
 1.03 および 0.48%.

## 熔鋼中の水素に関する研究 (II)\*

(熔鋼中の水素の挙動に関する二、三の実験)

澤 繁 樹\*\*

### HYDROGEN IN MOLTEN STEEL (II)

(Several experiments on behavior of hydrogen in molten steel)

Shigeki Siwa

#### Synopsis:

Behavior of hydrogen in liquid steel molten in a high-frequency induction furnace was studied by means of the new vacuum sampling technique and vacuum-fusion method with an improved thermoconductivity method for analysing the specimens. The following discoveries were made:

1) Hydrogen in the liquid steel tended to escape from the surface of the steel bath to atmosphere, and the tendency was intensified when the steel had high hydrogen value. When the liquid steel was covered with slag layer, hydrogen in the steel enriched by  $\text{H}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$  seemed to decrease to some extent, while it decreased rapidly when the slag was taken off and molten steel surface was exposed to air.

2) As to the relation between  $[\text{H}]$  in liquid steel and  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  in the atmosphere, the equation stated by D. J. Carney, J. Chipman and N. J. Grant could not be applied when the bare molten steel was exposed to atmosphere containing  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , because  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  on the surface layer of the steel was considered to be not the same as  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  in the atmosphere. Author suggested that the relation should be considered as under steady condition when there was an equivalent flow of diffusion of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2$  in counter directions through the intermediate gas phase which was found between the surface of the liquid steel and the atmosphere.

3) Basic slag seemed to let  $\text{H}_2\text{O}$  pass more easily than glass slag.  
 4) Small addition of titanium in liquid steel prevented hydrogen from escaping from the steel specimens on and after solidification.

### I. 緒論

鎮静鋼の熔製に際し鋼塊内部気泡およびそれに起因する諸欠陥を防止し白点感受性を少くするために出鋼の  $[\text{H}]$  を或る限界以下にする必要がある。この限界値は实际上かなり低く抑えられているが、少くとも鋼塊を鎮静せしめる条件としては Table 1 の実例の通り  $\gamma$  初晶を生ずる肌焼鋼に対し約 9cc/100g, 13% Cr 不锈鋼に対し約 14cc/100g,  $\gamma$  鉄凝固をなす低合金鋼に対しては不鎮静の実例が少いが凡そ 10cc/100g 附近が臨界値である(註)。

不幸にして炉況が悪く出鋼近くの  $[\text{H}]$  がこの限界を超えたとき、これを減少させることは一般に困難である。

\* 昭和 29 年 4 月日本会講演大会で発表

\*\* 日本特殊鋼株式会社研究所、工

(註) 熔鋼の鎮静に及ぼす因子は  $[\text{H}]$  に限らず  $[\text{O}]$   $[\text{N}]$  も当然関与する。しかし規格の脱酸成分をもつ鎮静鋼種においては、特別の事情に基づく  $[\text{O}]$  の局部的濃縮のない限り鋼塊内部気泡生成の条件は主として  $[\text{H}]$  によって定まる。それは  $[\text{H}]$  が最も熔解による変動が大きいからである。肌焼鋼および 13% Cr 不锈鋼の凝固温度における水素の飽和溶解度は矢嶋忠和氏の測定によるとそれぞれ液相に対し 29 および 39cc/100g, 固相に対し 13 および 19 cc/100g である。この液相、固相間の飽和溶解度の相違により、熔鋼の凝固に際し水素偏析を生ずるから、 $[\text{H}]$  が固相の飽和溶解度以下でも凝固の進展と共に液相中の  $[\text{H}]$  が濃縮し気泡を発生し得る従つて鋼塊内部に  $[\text{H}]$  に基づく気泡を発生する条件は  $[\text{H}]$  偏析の程度すなわち造塊の条件によつても変動する。ここに示した条件は 1t 未満の小型上注鋼塊における例で、真空熔融法<sup>1)</sup>による分析値である。

Table 1. Effect of [H] on killing of ingot.

Specification of steel	Chemical composition at tapping							Ingot soundness
	C %	Si%	Mn%	Cr%	Ni%	O %	H <sub>2</sub> cc/100g	
SH 100	.14	.31	.45	.69	3.38	.0098	8.6	Killed
SH 85B	.14	.31	.65	1.12	.12	.0129	9.2	Slightly unsound
SH 100	.14	.35	.45	.63	3.38	.0112	9.5	ditto
SAE 3312	.13	.25	.49	1.36	3.25	.0099	9.8	Slightly rose at the top
SH 50A	.16	.33	.55	.04	.16	.0122	12.1	Wild
SH 50	.18	.34	.46	.19	.14	.0090	12.1	ditto
SH 80A	.12	.50	.46	.29	2.50	.0118	14.3	ditto
SEC 2	.16	.60	.38	14.42	.39	.0122	10.7	Killed
"	.11	.11	.33	13.04	.36	.0202	12.3	ditto
"	.17	.40	.32	13.41	.36	.0096	12.7	ditto
"	.17	.60	.44	13.91	.34	.0130	13.2	ditto
"	.17	.39	.47	13.63	.32	.0096	14.4	Slightly rose at the top
"	.15	.35	.39	12.89	.30	.0115	18.2	Wild

These heats were melted during 1950~1952

その対策として CO<sup>2</sup>, N<sub>2</sub><sup>3)</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>4)</sup> 等の気体を鋼浴に吹込む方法が報告されている。これらは皆有効であるが、CO, Cl<sub>2</sub> は取扱に危険を伴ない、N<sub>2</sub> は熔鋼の窒化が避けられない。そこで実験的に有効な脱水素法を見出すために実験を行つた。本報告はその基礎として、小型高周波炉における [H] の挙動を追跡したものである。

## II. 実験方法

35KVA 高周波炉を用い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質坩堝に硝子滓あるいは MgO 炉に次記組成の塩基性滓を用いて炭素鋼または Ni 鋼約 4 kg を熔解した。

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
20.1	65.5	2.8	5.0	2.2	.26	.26

熔鋼面に水蒸気あるいは H<sub>2</sub> を吹付け [H] の変化を観測した。長時間の実験に堪える炉の製作も苦心を要するが、熔鋼より水素試料を採取する方法の如何が実験の成否を大きく支配する。銅製鋳型に鋳込む方法は一々切電するために熔鋼温度が下り安定した実験ができない。H. Wentrup, H. Fucke および O. Rief<sup>5)</sup> および E. Piper, H. Hagedorn および H. Bucks<sup>6)</sup> に倣つて Fig. 1 a の不透明石英容器に熔鋼を吸引し Hg 中に冷却する方法を実験の初期に用いたが、石英を隔てて試料が冷却されるために、試料の凝固およびそれ以後の冷却が遅く、[H] の高い試料には不満足であつた。

小林博士<sup>7)</sup> の創案による透明石英製真空採取器は、熔鋼の水素試料採取法として適当であるが、高価であることと、先端の金属封がむずかしいので、著者は Fig. 1 b の様に簡易化した。すなわち外径 8 mm の不透明石英管を加工して細い吸引部を作り、その先端を封じて薄くし、更にテレックス硝子粉と石英硝子粉を等量混じて熔

融した硝子の小片を附け、熔融して薄窓とする。全体を灼熱しつつ内部を排気し、他端を密封する。この方法によると 1 日 20~30 個の製作が可能で、ガス洩れの心配もない。

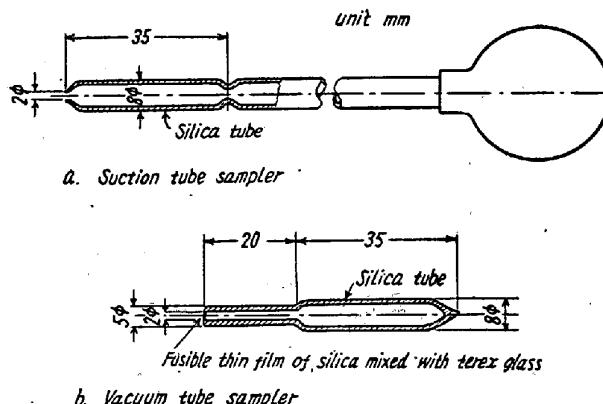


Fig. 1. Sampling devices for hydrogen in liquid steel.

真空採取器を使用するには、先端の薄窓部を熔鋼に浸漬し、数 sec ~ 十数 sec 保持すると薄窓が溶けて熔鋼が容器内に吸引される。これを Hg 中に冷却し、Hg を満したゴム管（他端を封する）を以て先端を封する。試料が凝固するとき、およびそれ以後に試料から発生する気体は容器内に保たれる。この容器内の気体を抽出するには、Fig. 2 の装置を用いる。真空採取器に被せたゴム管を鉄断し切口を封じつつ Hg を満した試料室 A 内にゴム管を下向に挿入する。A の上部に空隙を残さぬ様に栓 C を閉じ、平準球 B を下げて A 内の Hg を排出しコック E を閉じる。次にコック D を開き、真空採取器から A 内に排出された気体を水銀拡散ポンプを経て水銀滴下ポンプにより捕集し分析する。次に試料を取り出し、真空熔融法

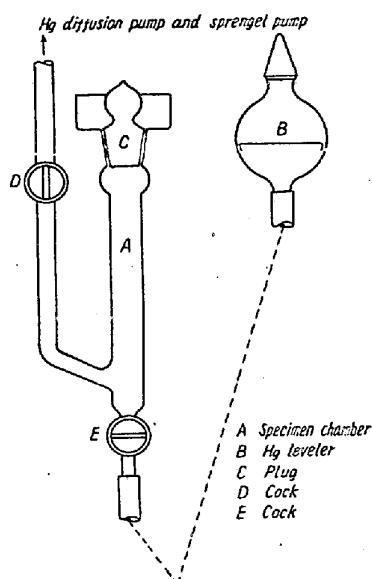


Fig. 2. Apparatus for collecting gas in the vacuum tube sampler.

と、第Ⅲ報に詳述する改良された熱伝導度法によつて水素を定量し、さきの常温抽出値に加算し、次いで Orsat 装置により O および N を定量した。

### III. 実験結果

$\text{Al}_2\text{O}_3$  質坩堝を用いた熔解について、Fig. 1 a の吸引試料による実験では、熔鋼面に  $\text{H}_2$ 、水蒸気または水を吹付けると [H] 分析値は  $9 \sim 10 \text{cc}/100 \text{g}$  となる。

水素の供給を止めて 1~2mn 後に鋳込めば鋼塊は強く噴き上り、多数の内部気泡をもつが、若し熔鋼面を露出したまま数 mn ~ + 数 mn 経過すると [H] 分析値は  $4 \sim 6 \text{cc}/100 \text{g}$  となり、鋼塊は強く収縮することが知られた。Fig. 1 b の真空採取器を用いると [H] の最高値は一層高くなり、[H] の変化を精密に追跡することができた。Fig. 3~Fig. 9 は真空採取器による実験結果である。以下簡単に説明を加える。

#### Exp. 1. $\text{MgO}$

炉に Ni 鋼 ( $0.5\% \text{C}$ ,  $1.35\% \text{Ni}$ ,  $0.25\% \text{Si}$ ,  $0.5\% \text{Mn}$  配合) 約 4 kg を熔解した。塩基性滓の添加により [H] が増加したのは鋼滓の吸湿分によるものと思われる。鋼滓面に  $\text{H}_2$  を吹付けると [H] は  $15.95 \text{cc}/100 \text{g}$  まで増加した。吹付停止後は漸減し 17mn 後に  $9.14 \text{cc}/100 \text{g}$  とな

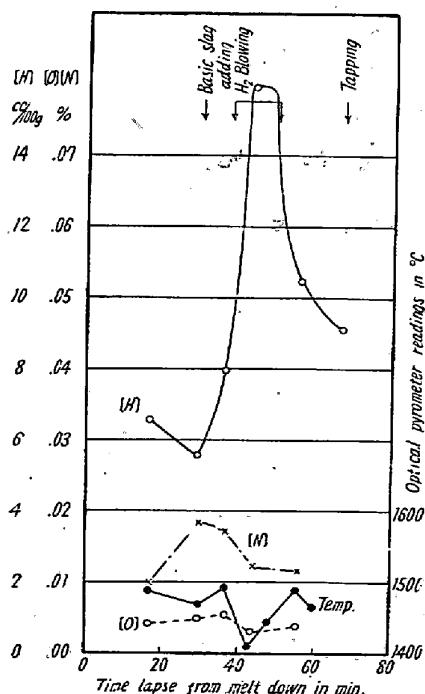


Fig. 3. Exp. 1. basic heat.

つた。鋼滓被覆下の [H] の減少は緩慢である。鋼塊組成は Table 2 に示すように Si が低下したために激しいリミング作用を生じ、鋼塊外周部に多数の気泡を生じた。

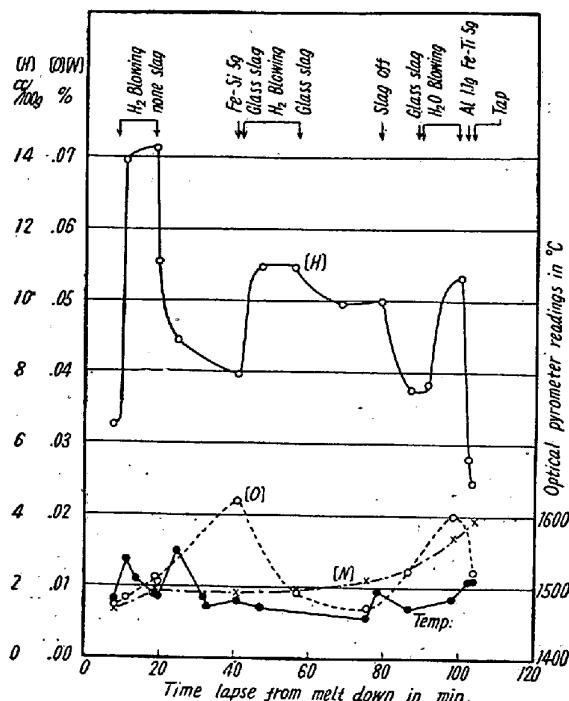


Fig. 4. Exp. 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucible heat.

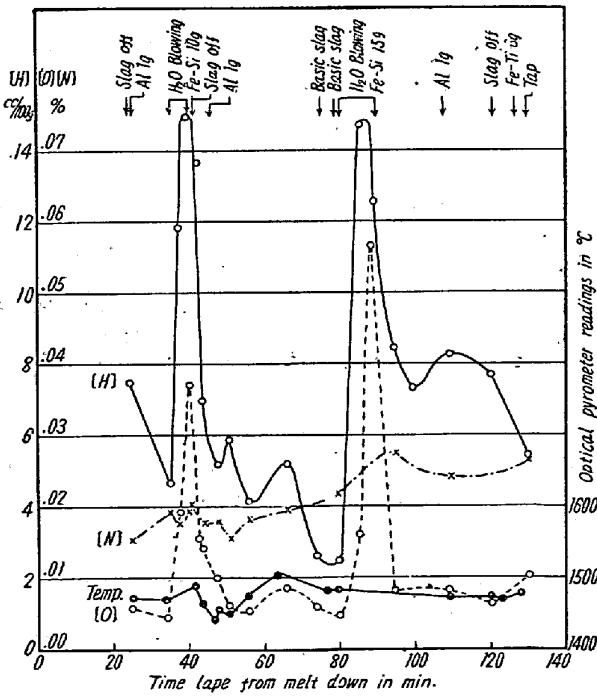


Fig. 5. Exp. 3. basic heat.

Exp. 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  質坩堝硝子滓の下に前記 Ni 鋼を熔解し、熔落後除滓して裸湯面に  $\text{H}_2$  を 15mn 吹付けた。 $\text{H}_2$  吹付初期および吹付終了後の [H] の変化は図の如く急峻な曲線を示している。Fe-Si にて脱酸し、硝子滓にて鋼

浴を覆い、溝上より  $H_2$  を 15mn 吹付けた。硝子溝被覆下の  $[H]$  の吸収および放出は緩慢である。その様子は更に除溝後 10mn における急速な脱水素曲線によつて強く対比される。次に硝子溝を加え、溝上より水蒸気を吹付けた。 $[H]$  は裸湯に  $H_2$  を吹付けた場合ほどに高くならない。除溝して Al, Fe-Ti で脱酸し出鋼した。出鋼時  $[H]$  は  $4.81cc/100g$  まで下つたが鋼塊中心部に少量の気泡があつた。 $[N]$  は熔落 0.007% より次第に増加して、0.020% となり、Fe-Ti の添加に拘らず鋼塊にはなお 0.016%  $[N]$  を含有した。鋼塊気泡の主因は  $[N]$  によると考えられる。

Exp. 3. MgO 炉に Ni 鋼を熔解した。裸湯に水蒸気を吹付け生成した鋼溝を除き、裸湯の脱水素曲線を求めた。図中の脱水素曲線の起伏は脱酸剤の添加と熔鋼温度変化の影響と考えられる。水蒸気吹付後 33mn に  $[H]$  は  $14.0cc/100g$  より  $2.61cc/100g$  に減少した。次に塩基性還元溝をもつて熔鋼を覆い水蒸気を吹付けたとき、 $[H]$  は鋼溝の無い場合と同様に急増し  $14.7cc/100g$  に達した。水蒸気を止め脱酸し、鋼溝被覆のまま 31mn 経過した。 $[H]$  は  $8cc/100g$  合まで急速に下り爾後の変化は少い。除溝し Fe-Ti を加え出鋼した。この間  $[H]$  は  $5.1cc/100g$  となつたが、 $[N]$  が 2h 余の熔解期間に 0.026% となり、 $[C]$  も 0.13% まで下つた。鋼塊は強く噴いた。δ 鉄の凝固点における N 飽和溶解度 0.011% は Ni

の添加により一層下る<sup>8)</sup>ので、鋼塊不鎮静の原因は N によるものと考えられる。

Exp. 4.  $Al_2O_3$  質坩堝に炭素鋼 ( $0.55\%C, 0.4\%Si, 0.5\%Mn$  配合) を熔解し、硝子溝にて鋼浴を覆い水蒸気を 20mn 吹付けた。鋼溝の保温には充分注意した。 $[H]$  は  $9.33cc/100g$  となつたがこの値は Exp. 3 の塩基性溝の場合より遙かに低い。水蒸気の吹付を止め除溝し脱酸して出鋼した。この間僅か 5min であるが  $[H]$  は  $4.37cc/100g$  となり鋼塊は強く収縮した。

Exp. 5. 前回と同様に炭素鋼を熔解し、除溝して  $H_2$  を 10mn 鋼浴面に吹付けた。吹付終了後 Al および Ti を添加し出鋼した。 $[H]$  は  $H_2$  の吹付により  $13.77cc/100g$  となり、吹付停止後の 6.5mn に  $6.75cc/100g$  に下り鋼塊に気泡が生じなかつた。

Exp. 6. MgO 炉に Ni 鋼を熔解し、熔落後鋼溝を除き  $H_2$  を 10mn 吹付け Ti 0.3% 添加して出鋼した。吹付停止より出鋼迄 1.5mn である。 $[H]$  は  $15.36cc/100g$  より  $1.5mn$  間に急速に低下し、出鋼直前試料では  $7.66cc/100g$  を示した。余り短時間の急変であるのと、最後の試料は切電後で鋼浴の攪拌作用が止つていたから、平均組成を示すか否か疑わしい。鋼塊は下部の中心および上部の外周に少量の気泡があつた。

Exp. 7. MgO 炉に炭素鋼を熔解し、塩基性還元溝にて鋼浴を覆い、 $H_2$  を 10mn 吹付けた。 $[H]$  は  $12.4cc/100g$

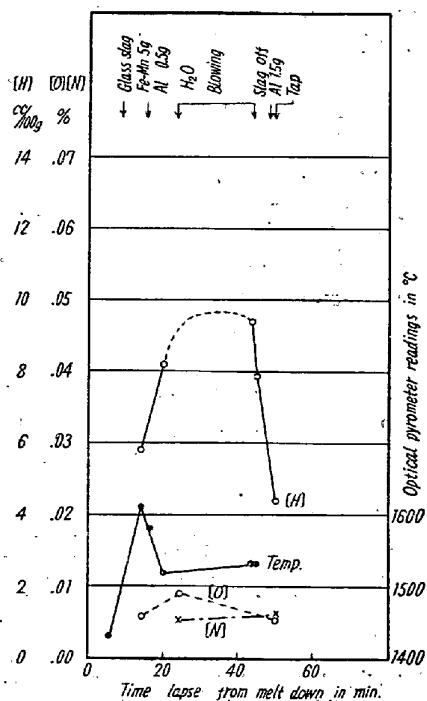


Fig. 6. Exp. 4.  $Al_2O_3$  crucible heat.

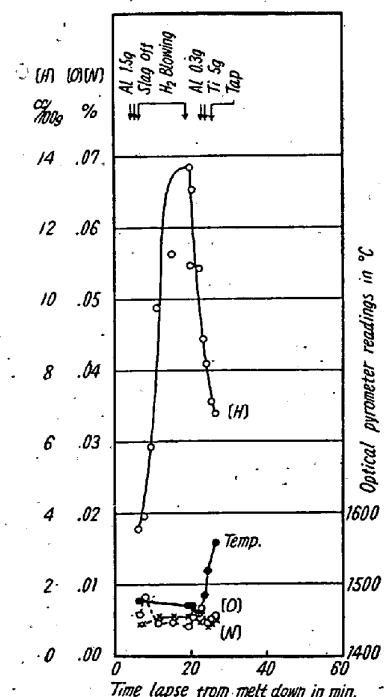


Fig. 7. Exp. 5.  $Al_2O_3$  crucible heat.

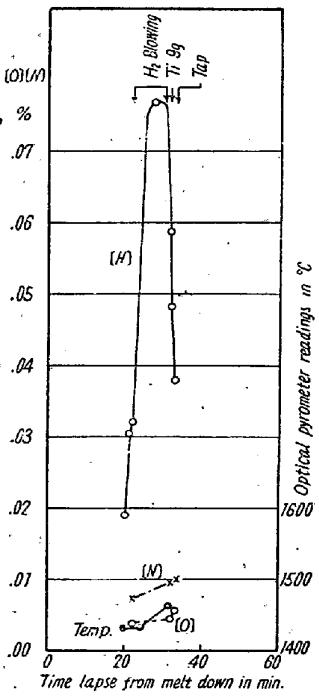


Fig. 8. Exp. 6. basic heat.

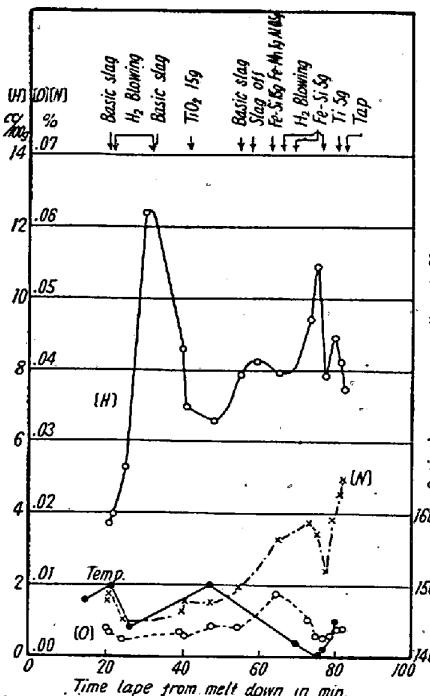


Fig. 9. Exp. 7. basic heat.

Fig. 9. Exp. 7. basic heat. 被覆下の  $[H]$  の変化と軸を一にする。鋼塊に  $TiO_2$  を添加すると、 $[H]$  は若干変化するが、熔鋼に  $Ti$  を添加した場合と同様に真空採取器に採つた試料より凝固の際およびそれ以後に放出される  $H_2$  が激減する。次に除滓脱酸し、 $H_2$  を吹付け  $Ti$  を投入して出鋼した。1h22mn の溶解期間に  $[N]$  が徐々に増加し、殊に除滓後は急速に上昇し出鋼直前には 0.0247% となつた。鋼塊はそのため若干の気泡があつた。

#### IV. 実験結果に対する考察

吸引試料による予備実験および Exp. 2, 4, 5 の  $Al_2O_3$  質堀硝子津による溶解において、 $H_2$  または水蒸気によつて富化された  $[H]$  は、その供給源を絶つと急速に低下して 4~5cc/100g となる。Exp. 2 の様に熔鋼面が硝子津をもつて覆われていると、鋼浴から  $H_2$  の脱出が幾分抑制されるが、除滓して熔鋼面を露出すると鋼津の無い場合と同様に  $[H]$  が減少する。Exp. 4 の様

逆上つた。これは Exp. No. 3 の鋼津面に水蒸気吹付けの場合または Exp. No. 6 の裸湯に  $H_2$  吹付けの場合ほど急な増加ではない。恐らく鋼津の  $H_2$  透過性および、まず鋼津が  $H_2, H_2O$  に飽和するに時間を要することによるのであろう。 $H_2$  吹付け停止後の  $[H]$  の変化は Exp. No. 3 の  $H_2O$  (g) 吹

付後の塩基性鋼津に熔鋼面を硝子津で覆うと、20mn に亘る水蒸気の吹付に拘らず  $[H]$  の増加が少く、いわば水蒸気に対し硝子津はより遮断的である。

これに対し塩基性津は Exp. 3 に示す様に、水蒸気をよく透過し、鋼津面上に水蒸気を吹付けたときの  $[H]$  の変化は、露出した熔鋼面に水蒸気を吹付けたときと同程度の急増を示している。塩基性津が熔鋼より  $H_2$  の脱出を阻止するのは硝子津の場合と同様であるが、水素富化された熔鋼の脱水素曲線は鋼浴の脱酸と温度変化に敏感に起状する様に見える。

$[H]$  が高いとき熔鋼面を露出すると  $H_2$  が大気中に拡散脱出する現象は、現場の操業においても出鋼時にしばしば見られる。すなわち出鋼直前の炉前試料と、取鍋下試料を比較すると、 $[H]$  がおよそ 6cc/100g より高いときは一般に後者の水素値は前者より低下している。

熔鋼の含む  $[H]$  と、熔鋼を包む雰囲気中の水蒸気との間の関係は、W. H. Hatfield および W. C. Newell<sup>9)</sup> および D.J. Carney, J. Chipman および N. J. Grant<sup>10)</sup> が関係式を提出している。後者によると、

$$H_2O(g) = 2[H] + [O] \Delta F^{\circ} = 47,530 + 0.86T \quad (1)$$

$$[H]\% = 1.35 \times 10^{-3} \sqrt{p_{H2O}/a_0} \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

彼等は (2) 式に従つて夏季、冬季、重油炉、水蒸気等の下における  $[H]$  と  $[O]$  との関係を図示した。

併し (2) 式によつて例えれば Exp. 3 試料 13 の条件を適用して彼等と同様の計算を行えば、

温度 輻射率を補正して約  $1600^{\circ}\text{C}$

$$[O] 0.0047\%$$

$$p_{H2O} 0.008 \text{ 気圧}$$

$$[H]\% = 1.35 \times 10^{-3} \sqrt{0.008/0.0047}$$

$$= 1.7 \times 10^{-3} \text{ 或いは } 19 \text{ cc/100g} \quad (4)$$

実測値 2.41cc/100g とは著しく離れた値となる。これは (2) において  $p_{H2O}$  を大気中の水蒸気分圧に等しいと仮定した点に誤りがあると考えられる。

著者の見解によれば、(2) 式は元来熔鋼面に周接する気相中の  $p_{H2O}$  と熔鋼面直下の  $[H]$ ,  $[O]$  の関係を示す式である。熔鋼面直上の気相組成は、熔鋼面直下の  $[C]$ ,  $[O]$ ,  $[H]$ ,  $[N]$  と周知の平衡関係を同時にみたす様に移行する。熔鋼の組成は夫々の反応速度と拡散速度に従つて、熔鋼深部より表面に至る濃度匀配を持ち、一方気相に関しても平衡条件に規定される熔鋼面直上の組成から、 $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  の各分圧が連続的に変化する中間気相を経て、終には雰囲気の組成と一致する濃度匀配が存在する筈である。 $[H]$  を決定するものは熔鋼表面の  $p_{H2}$  である。 $[H]$  と  $p_{H2}$  (雰囲

Table 2. Chemical composition of ingots.

Exp. No.	C %	Si %	Mn %	Ti %	O %	N %	$H_2$ cc/100g
1	.46	.03	.62	—	.0053	.0092	.74
2	.17	.20	.10	.08	.0100	.0163	3.15
3	.13	.24	.19	.05	.0157	.0373	1.67
4	.33	.38	.32	—	.0052	.0066	3.54
5	.40	.28	.35	.02	.0051	.0056	.80
6	.44	.32	.26	.03	.0066	.0119	1.50
7	.40	.36	.52	.03	.0038	.0224	4.46

気中の水蒸気分圧)との関係は、中間気相を通つて、 $P_{H_2O} - p_{H_2O}$  の分圧差によつて雰囲気より熔鋼面に達する  $H_2O(g)$  と、 $p_{H_2} - P_{H_2}$  ( $P_{H_2}$  は雰囲気中の水素分圧、大気の場合は殆んど 0) の分圧差によつて熔鋼面より雰囲気に拡散し去る  $H_2(g)$  が当量であるという定常条件によつて指定される。この間熔鋼は絶えず酸化および窒化を受けるが  $[H]$  に増減が無い。

雰囲気が空気の場合熔鋼面より雰囲気中に拡散する  $H_2$  は  $O_2$  によつて直ちに酸化するから、 $H_2O, H_2$  に関する中間気相は極めて薄い層であろう。中間気相の温度を熔鋼温度に等しいと仮定し、 $H_2O, H_2$  の拡散恒数を仮りに空気中の値をとり、その温度係数が熔鋼温度まで適用されるとすれば 1600°Cにおいて

$$P_{H_2}/(P_{H_2O} - p_{H_2O}) = D_{H_2O}/D_{H_2} \approx 0.36 \dots \dots \dots (5)$$

$$[H]\% = 0.0027 \sqrt{p_{H_2}} \dots \dots \dots (6)$$

$$p_{H_2O}/(P_{H_2} \cdot [O]\%) = 3.95 \dots \dots \dots (7)$$

(5)～(7) より

$$[H]\% = 1.62 \times 10^{-3} \sqrt{P_{H_2O}/1 + 1.42 [O]\%} \dots \dots \dots (8)$$

(3) の条件を (8) に代入すると

$$[H] = 0.14 \times 10^{-3}\% \text{ 或いは } 1.5 \text{ cc}/100\text{g}$$

実測値は 2.41cc/100g で更に低くなり得ることが示される。さきに記した従来の見解によれば、 $P_{H_2O} = 0.008$  気圧の実験条件(これは冬季の大気中の湿分に比敵する)において、熔鋼面を露出して脱水素を図る事は到底考えられなかつたのであるが、中間気相の概念を導入することによつて、 $H_2O, H_2$  の拡散を仮定を設けたに拘らず実験結果をよく説明することができる。

熔鋼面を鋼滓が被覆するときは、 $H_2O$  および  $H_2$  の鋼滓中における存在状態並びに透過程が  $P_{H_2O}$  と  $[H]$  の関係を規定する重要な因子である。この実験段階では塩基性滓の  $H_2O$  の透過程が硝子滓に比して大きい事が定性的に知られたにすぎない。

真空採取試料の石英容器内に放出された  $H_2$  (凝固時およびそれ以後分析までの間に放出したもの) と、試料を真空熔融抽出した分を含めた全水素量の関係を求めるところ Fig. 10 の通りである。図中・は Ti 添加以前の試料で、放出  $H_2$  と全  $H_2$  とがほぼ比例関係を保つている。○は Ti 添加試料で放出  $H_2$  が激減している。Al もややこの傾向が認められ×印で示される。この現象が Ti 水化物の形成によるものか、脱酸、脱窒作用の二次的効果によるものか明らかでないが、Fe-Ti, Met-Ti 或いは  $TiO_2$  によつて熔鋼に少量の Ti を含有せしめると、熔鋼の凝固時および凝固以後常温にて放出される  $H_2$  が減少するのは事実である。

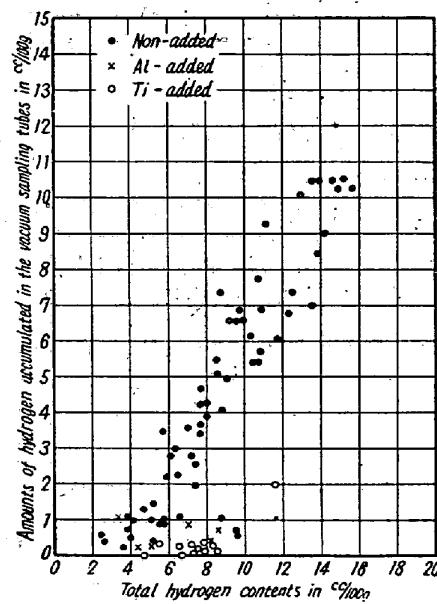


Fig. 10. Amounts of hydrogen accumulated in the vacuum sampling tubes relating to the total hydrogen contents of the specimens.

## V. 結論

小型高周波炉を用いて  $Al_2O_3$  質塙、堀硝子滓または  $MgO$  堀塙基性滓によつて鋼を熔解し、熔鋼に  $[H]$  を与えてその変化を真空採取器と熱伝導度式水素計を備えた真空熔融装置によつて追求した。得られた知見は次の通りである。

- 1)  $[H]$  は空气中に逸出する傾向をもち、 $[H]$  の高いときはこの傾向は一層強い。熔鋼面を鋼滓が覆うと、 $[H]$  の逸出は或る値までに止り、それ以下は阻害される。除滓して熔鋼を露出すると  $[H]$  は急速に低下する。
- 2) 露出した熔鋼の  $[H]$  と空气中水蒸気分圧  $P_{H_2O}$  との関係は D. J. Carney, J. Chipman および N. J. Grant の提出した式をそのまま適用することはできない。熔鋼面上に存在すべき中間気相を拡散する  $H_2$  および  $H_2O$  の量が当量であるという定常条件によつて  $P_{H_2O}$  と  $[H]$  の関係を求むべきである。
- 3) 硝子滓は水蒸気に対して、より遮断的に作用し、塩基性滓は、より透過的に作用する。
- 4) 熔鋼を空气中に露出すると  $[H]$  が減少するが、 $[O]$  および  $[N]$  が増加する。
- 5) 少量(0.3%以下)の Ti を添加した熔鋼の凝固時およびそれ以後に放出される  $H_2$  は、Ti を添加しないものに比較して著しく少量である。

本研究は村上武次郎先生の御懇篤な御指導の下に、大河原社長、玉置研究部長、石原製鋼部長、佐々木技術部長、上司各位の御指導に依つて遂行されたものである。茲に

深甚の謝意を表する次第である、又実験は森俊雄君の助力に負うもので併せて謝意を表する。

### 文 献

- 1) 沢繁樹: 鉄と鋼, 38 (1952) 42
- 2) W. Werz: 文献6の討論
- 3) C. B. Port: C. E. Sims et alie, Proc. Ele. Fur. Steel Conf 5 (1947) 106 の討論
- 4) 大中, 濑田: 鉄と鋼, 29 (1943) 912
- 5) H. Wentrup, H. Fucke u. O. Rief: St. u. Eisen, 69 (1949) 117

- 6) E. Piper, H. Hagedorn u. H. Buckes: St. u. Eisen, 73 (1953) 817
- 7) 小林佐三郎: 鉄と鋼, 24 (1938) 227
- 8) 斎藤恒三: 日本金属学会誌 B 14 (1950) No. 4.1
- 9) W. H. Hatfield, W. C. Newell: J. Iron & Steel Inst. 148. No. 2 (1943) 416
- 10) D. J. Carney, J. Chipman & N. J. Grant: Basic Open Hearth Steelmaking A.I.M.E. (1951) 686

## 大型炭素鋼塊の $\Lambda$ 偏析帯に就て (I)

(20t 鋼塊の  $\Lambda$  偏析帯の調査 (其の 3))

河 合 正 吉

### ON THE $\Lambda$ SEGREGATED ZONE OF LARGE CARBON STEEL INGOT (I)

Investigation of the  $\Lambda$  Segregated Zone of 20t Steel Ingots (Part-3)

Masayoshi Kawai

Synopsis: Refer to the Part-1, (p. 854 Aug., 1955 issue of Tetsu-to Hagané)

### II. $\Lambda$ 偏析帯の調査

(10月号 1092頁よりつづく)

#### 2. 偏析線の性状

(1) 肉眼的性状: 一鋼塊の樹枝状層中には線状の偏析部が存在する事は古くから知られており、これ等が  $\Lambda$  偏析帯の主体をなすものと考えられていたのである。その形状および分布の概略は Fig. 1, 2, 3 より知られる。特に Fig. 3 より、これ等の偏析部は前述の偏析小素面よりも遙かに厚く、しかも鋼塊の軸に対して偏析小素面と同一方向ではあるが、小なる傾斜角で傾斜している事が判る。また Fig. 1, 2 より、この偏析部は鋼塊の軸を過る縦断面では  $\Lambda$  傾斜をなす細長い線として現われ横断面では略々円形の切口 (Fig. 4 (b) をも参照) となつて現れる事が知られるが、これ等の事実よりこの偏析部の形状は線である事が結論される。よつてこれを偏析線と呼ぶ事とする。この偏析線が上述の様に  $\Lambda$  傾斜をなして排列する情況に対して、 $\Lambda$  偏析なる術語の生れた事はいう迄もない。

なお Fig. 1, 2 に見られる様に、偏析線の太さ、長さおよび分布は鋼塊中の位置によつて異なる。一般的な傾

向として、鋼塊の上部および内部程太く、樹枝状晶層中内部程密である。また鋼塊の上部を除き内部程  $\Lambda$  傾斜角が大である。またこれ等の状態が鋼塊の大きさ、製錬および造塊条件等の影響を受ける事は勿論である。Fig. 9 に鋼塊における偏析線の分布曲線の一列を掲げる。Fig. 9 は鋼塊中央部における横断面の四半部に存在する偏析線の頻度に関し、中心からの距離に対して求めた頻度曲線および面密度分布曲線であるが、距離は鋼塊断面の内接円の半径の 32 分の 1 を 1 とし、面密度は最大密度を 1 とした相対密度で表したものである。図より偏析線の分析には鋭い極大が存在するがその両側殊に外側には相当裾を引いている事が判る。

次に個々の偏析線に関して調査した結果について述べる事とする。

まず Fig. 10 に典型的な偏析線の縦断面を掲げる。偏析線は下端で細い尾を引き、尾部の形状および傾斜は偏析小素面と略々同等である。またよく知られている様に偏析線の外側の輪廓は内側に比して遙かに滑かでありしかも明瞭である。しかして偏析線の外側に接する一次晶は恰も偏析線の外側境界によつて生長の途中に切断さ