

UDC 621.746.047 : 669.046.548.4 : 669.14-412 : 536.421 :
669.788 : 620.192.43 : 548.5

論 文

製鋼および連続鑄造工程における鋼中水素の挙動*

高石 昭吾**小舞 忠信***・村田 裕信***
平本 克房***・関原 博通***Behavior of Hydrogen in Steel in the Steel-making and
Strand Casting ProcessesShōgo TAKAISHI, Tadanobu KOMAI, Hironobu MURATA,
Katsuhisa HIROMOTO, and Hiromichi SEKIHARA

Synopsis:

Behavior of hydrogen in steel in the steel-making and strand casting processes was studied.

The results are summarized as follows:

- (1) The optimum procedure of sampling and analysis of hydrogen in liquid steel is determined.
- (2) Diffusible and non-diffusible hydrogen in cast slabs can be analyzed separately by the methods of glycerine extraction and vacuum heating extraction respectively.
- (3) Hydrogen content in liquid steel is about 2~4 ppm before tapping and increases abruptly during tapping. The amount of hydrogen increase is closely related to the humidity of atmosphere.
- (4) Segregation of hydrogen is observed at the center of slabs, the amount of which is affected by the non-diffusible hydrogen content in cavities.
- (5) Non-diffusible hydrogen content is confirmed to be proportional to the total volume of cavities which are formed during solidification.
- (6) The degree of hydrogen segregation at the center of slabs decrease with an increase of the thickness of equiaxed structure zone in slabs, because cavities in the zone are scattered uniformly and finely.

1. 緒 言

連続鑄造鑄片より圧延された厚鋼板に発生する超音波探傷欠陥の原因としては、非金属介在物のほかに、鑄片における成分の中心偏析と鋼中水素との相乗作用による板厚中心部の微細な割れが挙げられる¹⁾。したがって、連続鑄造によつて高級鋼を製造するには、鑄片の中心偏析低減と、鋼中水素の挙動を解明しその減少対策を確立することが、ともに重要な問題である。製鋼工程および溶鋼の凝固過程における水素の挙動については古くから多くの研究があるが^{2)~7)}、連続鑄造工程における系統的⁸⁾⁹⁾研究は少なく、特に連続鑄造の操業条件および凝固の過程における鋼中水素の挙動については不明なところが多い。

著者らは、前述の鋼中水素に起因する欠陥の防止対策を検討するために、まず水素の分析精度について詳細な

検討を加え、しかるのち、製鋼および連続鑄造工程における鋼中水素の挙動、特に鑄片内の水素の分布とその集積機構について調査した。

2. 水素の分析方法の検討

2.1 溶鋼中水素の分析方法

溶鋼より分析用試料を採取する方法は学振法¹⁰⁾などで定められているが、安定した分析値を得るために採取方法の再検討を行なった。学振法をはじめ現存する採取方法を比較検討した結果、現場的に簡便で正確な方法としてスポイド吸上法を採用した。試料直径については6 mmが最適であつた。この理由は、Table 1に示すように試料直径が大きくなると試料中にひけ巣が発生しやすくなり、このためFig. 1のように試料中にひけ巣の生じた場合は水素分析値が高めになる傾向があるからである。また、スポイド吸上げから水冷までの時間は、

* 昭和48年10月および昭和52年4月本会講演大会にて発表 昭和52年10月6日受付 (Received Oct. 6, 1977)

** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 Dr.-Ing. (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

*** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp., 5-3 Tōkai-cho Tōkai 476)

Table 1. Effect of diameter on formation of cavities in the specimen. ($\times 3/5$)

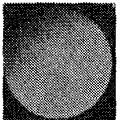
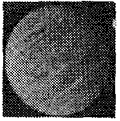
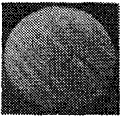
Diameter	Soundness of specimen			Percentage of good samples
6 ϕ	Good			$18/18 \times 100\%$ = 100 %
13 ϕ	Good			$6/18 \times 100\%$ = 32 %
	Small Cavities			
	Large cavities			

Fig. 2 に示すように、吸上後直ちに冷却するよりも 10 ~ 20 s の時間を置いて水冷する方が、試料内の水素分析値のバラツキは小さくなる。試料を液体窒素中に保存すれば 40 d は水素の散逸がほとんど無視できるほど少ないことを確かめた。以上のような個々の検討を経て、溶鋼からの試料採取方法は Fig. 3 に示す手順で行なうことにした。また、水素の分析はアルゴン気流中での溶融抽出法¹¹⁾によった。抽出温度は 2 000°C で、抽出時間

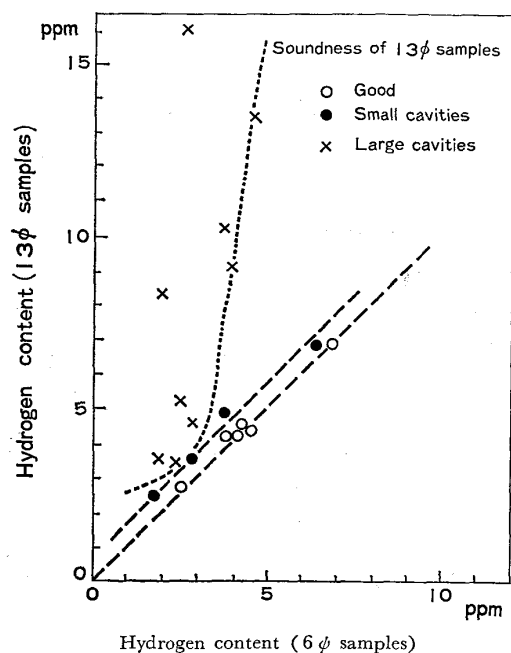


Fig. 1. Effect of cavities in the samples on the results of hydrogen analysis.

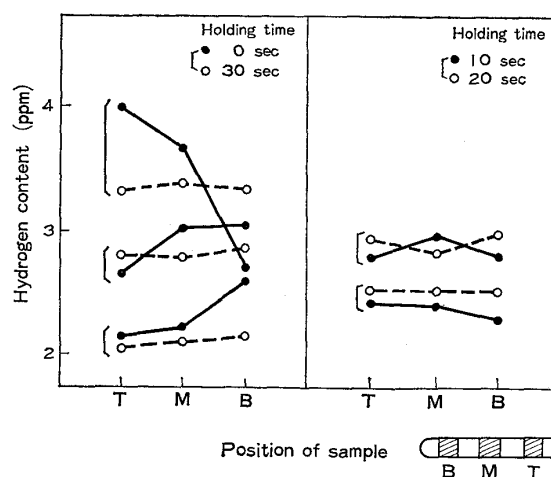


Fig. 2. Effect of holding time from sampling to quenching on the results of hydrogen analysis.

は 2 min 間とした。

2.2 鋳片中水素の分析方法

鋳片中水素の分析を精度よく行なうには、鋳片から分析用試片を採取する時の水素の散逸を極力少なくする必要がある。245 mm 厚の鋳片からガス切断で大割試片を切り出す場合、ガス切断時の影響は切断面から内部へ 100 mm 程度であることを確認したので、大割試料は、目的とする位置を中心に 500 mm 角に溶断した。次に分析用試料を鋸切断する時は、Fig. 4 に示すようにドライアイスを試料に当てて鋸切断部の温度上昇を防いだ。

鋳片内の水素を状態別に分析するために、低温ならびに高温の 2 つの方法で抽出した。まず、水素のグリセリ

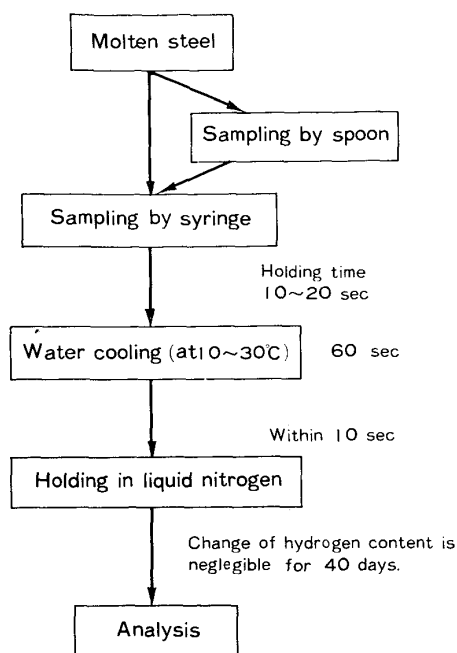


Fig. 3. Sampling procedure from molten steel for hydrogen analysis.

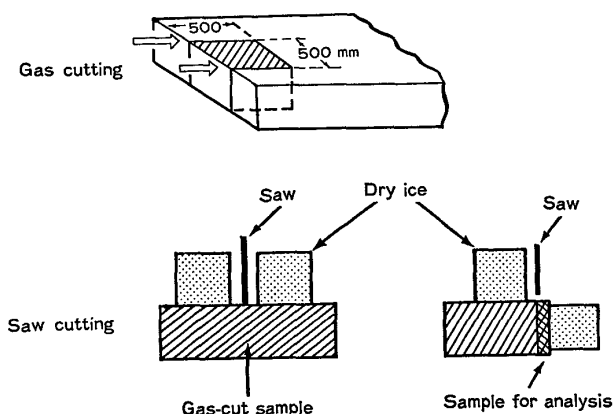


Fig. 4. Sampling procedure from cast slabs for hydrogen analysis.

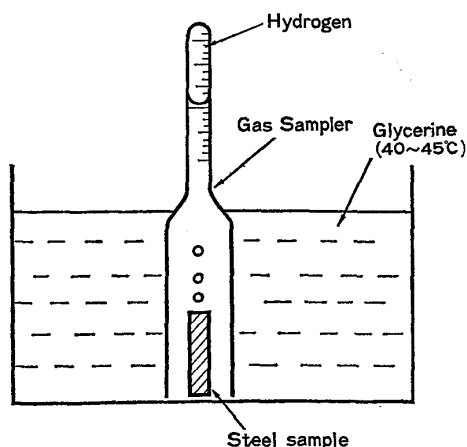


Fig. 5. Extraction of hydrogen by liquid glycerine method.

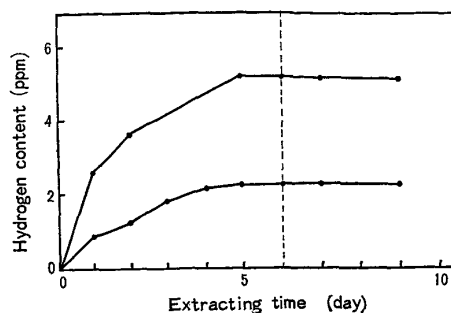


Fig. 6. Change of hydrogen quantity extracted by liquid glycerine method.

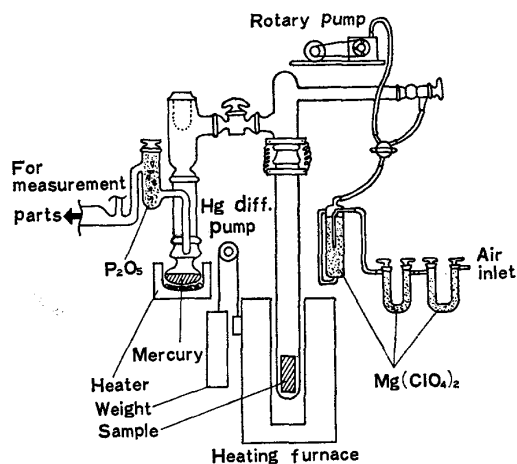


Fig. 7. Apparatus for hydrogen analysis of cast slabs by vacuum extraction method.

ン浴抽出法¹²⁾にしたがつて、試料を 45°C に保持したグリセリン浴中に浸漬し、発生する水素ガスを Fig. 5 に示した水素捕集器に採取して体積を測定した。Fig. 6 にこの方法で 9d 抽出した時に発生する水素量を示したが、6d 間以上の抽出によってこの状態の水素の発生はほとんど終了していることがわかる。この水素を常温において抽出できる水素という意味で拡散性水素と呼ぶ。

次に、この試料を真空加熱抽出法¹³⁾によって鋳片内の残りの水素を分析した。この装置は Fig. 7 に示すように、従来から使われている金属ガス分析装置の高周波融解炉の部分縦型管状電気炉に改造し、大型試料の分析を可能にしたものである。この方法で抽出温度の影響を調べるために、抽出温度を 100°C → 200°C → 400°C → 600°C → 800°C → 1 000°C → 1 100°C と各温度にそれぞれ 30 min 保持しながら段階的に上げ、各温度において発生する水素量を測定した。また別に、一挙に 800°C に昇温してここに一度保持し、水素の発生がとまった時点で 1 100°C に上昇させた場合の分析も行なった。この結果は Fig. 8 に示すように、800°C までは温度の上昇とともにその都度水素の発生が起こるが、その後は

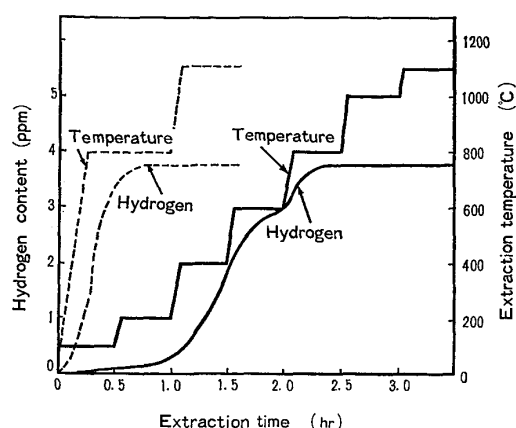


Fig. 8. Effect of temperature and time on the hydrogen extraction by the method of vacuum heating.

Table 2. Methods of hydrogen analysis.

	Extraction method	Condition	Sample	Notes
Molten steel	Fusion	In Ar atmosphere 2000 °C 2 min	2~3 g	Total hydrogen
Cast slab	Glycerine bath	In glycerine bath 40~45 °C 6 days	230~330g A: 33×20×50mm	Diffusible hydrogen
	Vacuum heating	In vacuum (10^{-4} Torr) 1100 °C 2 hrs	B: 10×20×50mm	Total hydrogen

1100°C まで温度を上げてても水素の発生はみられなかった。このことから、高温で抽出された水素は常温において拡散抽出され難い残留水素が抽出されたものとして、これを非拡散性水素と呼ぶ。そして、拡散性水素と非拡散性水素との和を全水素と呼ぶ。本調査に用いた水素の分析方法を Table 2 にまとめて示した。

3. 調査方法

調査の対象とした鋼種は溶接構造用圧延鋼材 SM 50 であり、その化学組成を Table 3 に示す。鋼は 250 t 転炉で溶製され、成分調整後アルゴン・バブリングによって鍋内の成分と温度の均一化を計り、次いで彎曲型スラブ用連続铸造機¹⁴⁾によって铸造した。ここで、水素の挙動をより明確にするために、各工程において水素量の高い場合、あるいは铸片の中心偏析評点の悪い場合、中心部の水素量の多い場合を調査の対象に加えた。铸造条

Table 3. Chemical composition of the investigated steels (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.14 ~0.18	0.20 ~0.40	1.25 ~1.45	<0.020	<0.015	0.015 ~0.045

件は、铸片断面サイズが 245 mm (厚さ)×1600~2100 mm (幅)、タンディッシュ内溶鋼過熱温度が 10~30°C、铸造速度が 0.50~0.80 m/min、2次冷却水量が 0.65 l/kg-steel である。铸片内の水素分布の測定には、前述したように铸片幅方向の中央部から 10 mm (厚み方向)×20 mm×50 mm の小片 2 個を切出し、一方は水素分析用、他方はマイクロキャピティの量を定量的に求めるために見掛比重測定用に使った。見掛比重 (M) は、上記の試片の空気中の重量 (W_1) および純水中の重量 (W_2) を測定し、 $M=W_1/(W_1-W_2)$ によって算出した。また、铸片の凝固組織と水素の分布との関係を調査するため、铸片幅方向の中央部で、引抜方向に平行な断面のサルファ・プリントと、塩酸・硫酸混合液によるマクロ腐蝕との 2 通りの凝固組織を現出させた。

4. 調査結果

4.1 各工程の水素量の変化

溶銑から転炉精錬を経て連続铸造铸型に至るまでの各工程における水素量の変化を Fig. 9 に示す。溶銑の脱硫処理前後および転炉出鋼前までは水素量の差は小さく、水素量の極端に高い場合を入れても 2~4 ppm の範囲におさまっているが、出鋼時に水素が急激に増加している。出鋼時の水素の増加は夏期と冬期とで差がみられ、この差が铸型内の溶鋼中水素量にも現われている。この铸型内溶鋼中水素量と大気中の絶対湿度とは Fig. 10 に示すように密接な関係をもっている。これは出鋼時に大気中の水分が溶鋼と直接反応して水素が吸収され

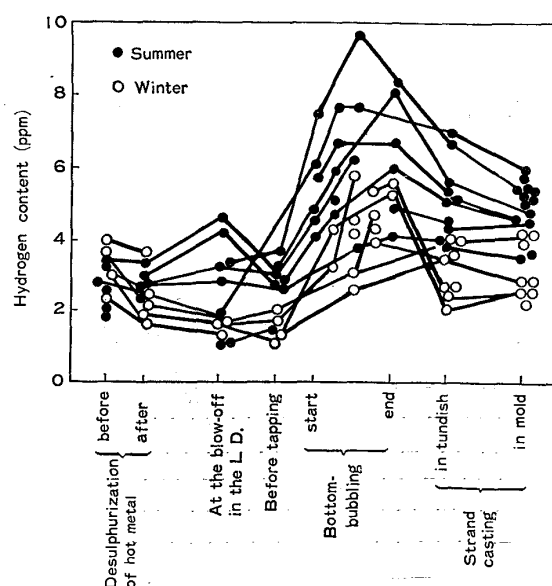


Fig. 9. Change of hydrogen content in steel from different charges in the steel-making and strand casting process. Steel: SM 50

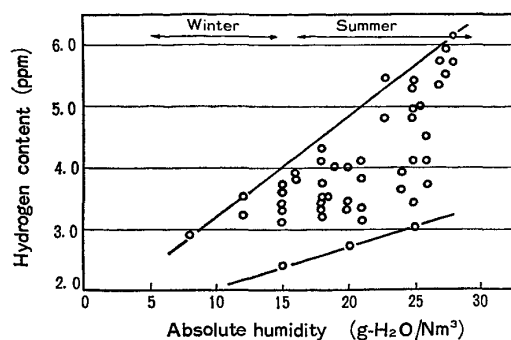


Fig. 10. Relation between absolute humidity in the atmosphere and hydrogen content in steel in the mold of strand casting machine.

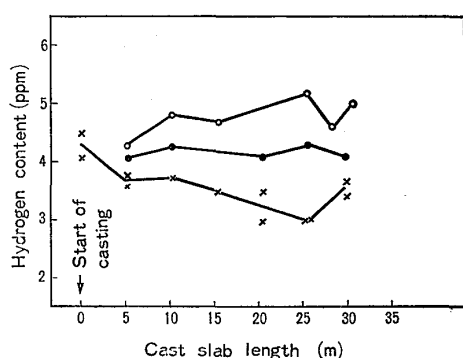


Fig. 11. Change of hydrogen content in liquid steel of three different charges in the mold during strand casting.

るのが主原因と考えられる。さらにまた脱酸ならびに成分調整に用いられる合金鉄から 0.5ppm 程度の水素吸収があるが、これは合金鉄を事前に加熱乾燥することによつて低減できることが確認されている。また、鋳型内溶鋼中水素量は Fig. 11 に示すように鋳造中にはあまり変化していない。

4.2 鋳片内の水素の分布

鋳型内の溶鋼中に含まれる水素が、連続鋳造による鋼の凝固過程を経てどのような挙動をするか調べた。まず、鋳型内の溶鋼中水素量と鋳片内の水素量との関係を Table 4 に示す。鋳片中心部の水素量は鋳型内の溶鋼の平均水素量に比べて 1.5~2.0 倍の値を示し、その値も鋳片によつて大きく変動している。一方、鋳片厚さ方向 7箇所をとつて平均した値と、鋳型内の溶鋼中水素量とはほぼ同じ値となつている。このことは、鋳型内溶鋼中水素が鋳片の凝固冷却の過程で鋳片内に偏在したことを示すもので、また鋳片表面からの水素の散逸は少ないと考えられる。

次に、鋳片内の水素の分布を状態別に調査した。まず、鋳片中心部および厚さ方向 1/4 位置における全水素量に対する拡散性水素量の割合は Fig. 12 に示すとおり、鋳

Table 4. Comparison of hydrogen content between in molten steel in the strand casting mold and in cast slabs.

Test No.	Hydrogen content in the mold (ppm)	At the center of slabs		Average in the slabs	
		Hydrogen content (ppm)	$[H]/[H]_M$	Hydrogen content (ppm)	$[H]/[H]_M$
1	4.1	6.3	1.54	4.0	0.98
2	5.2	8.1	1.55	4.7	0.92
3	3.2	6.3	1.96	3.0	0.95
4	3.2	6.4	1.99	2.9	0.92
5	4.1	7.5	1.83	4.4	1.09
6	5.2	9.6	1.85	4.6	0.88
7	4.4	7.5	1.72	4.4	1.00
Average	—	—	1.82	—	0.97

$[H]/[H]_M$: Ratio of hydrogen content in the slabs vs. hydrogen content in molten steel in the mold.

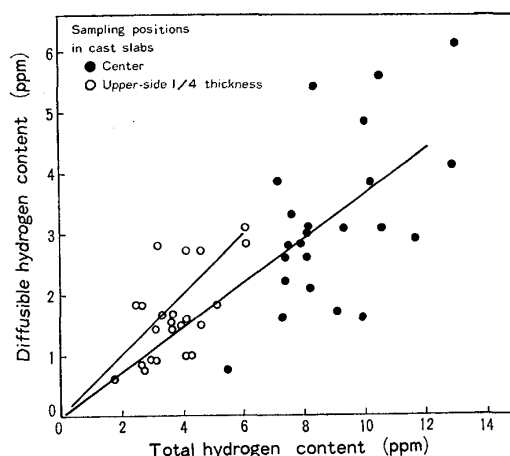


Fig. 12. Relation between diffusible hydrogen content in cast slabs. (Size of sample: $10 \times 20 \times 50$ mm)

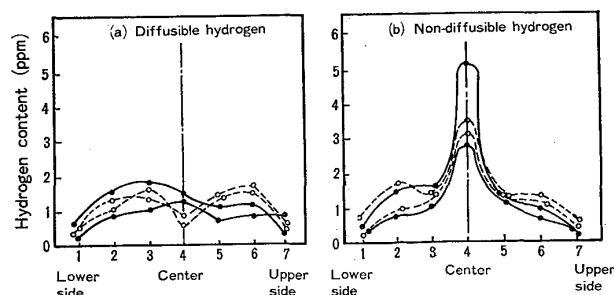


Fig. 13. Hydrogen content in the thickness direction of cast slabs.

片中心部では 10 ないし 50%, 厚さ方向 1/4 位置では約 50% である。特に、鋳片中心部については、その割合は大きく変動しており、この理由は後に述べるように鋳片の凝固状態によつて左右されている。鋳片内の厚さ方向の水素の分布を拡散性水素と非拡散性水素とに分けて Fig. 13 に示す。非拡散性水素は鋳片中心部において

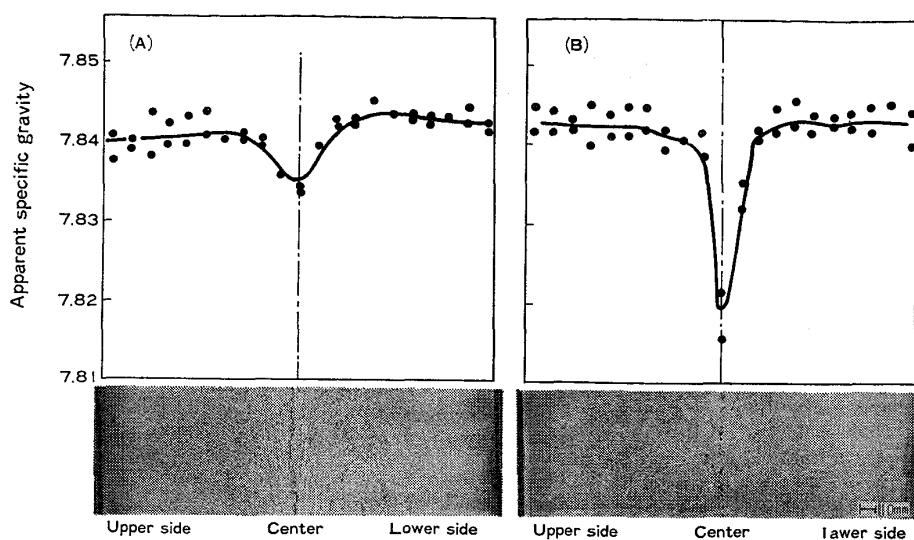


Fig. 14. Apparent specific gravity in the thickness direction of slabs corresponding to solidification structure.

Withdrawal direction

Upper side

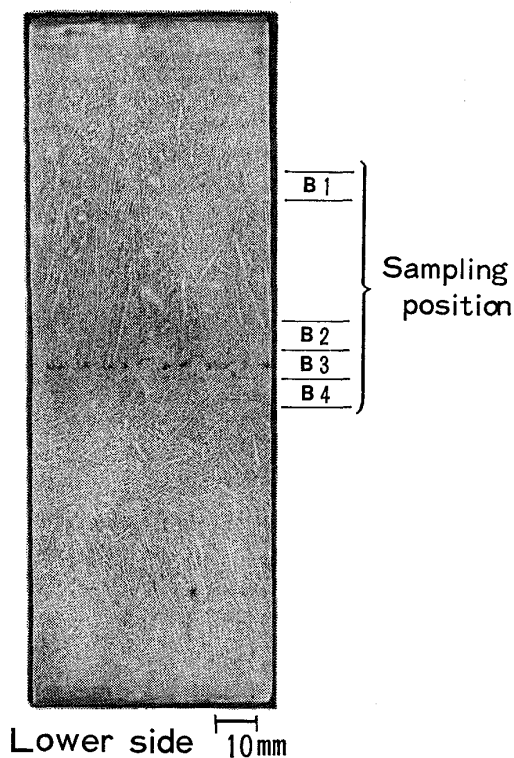


Photo. 1. Sampling position in cast slab for measurement of specific gravity and hydrogen content.

最大となり、その値は鋳片によつて異なる。一方、拡散性水素は鋳片の表面位置を除いてほぼ同じ値であり、鋳片間の変動も少ない。このことから、鋳片内の水素の分布は主に非拡散性水素によつて左右されていると考える

ことができる。

このような非拡散性水素の鋳片中心部への集積と、鋳片の凝固組織との関係について次に述べる。Fig. 14 に鋳片の凝固組織の代表的な例を見掛比重と対比させて示す。ここで (A) は等軸晶領域が大きい例であり、これに対し、(B) は柱状晶が中心まで発達し中心部に等軸晶が少なく、中心部において見掛比重が急激に低下している例である。見掛比重の分布と水素量の分布とがよく対応していることから、Photo. 1 に示す鋳片内各位置の見掛比重とその位置の水素量との関係を詳細に調べた。ここで、試料 B₁ は鋳片厚さ方向 1/4 位置で上側柱状晶

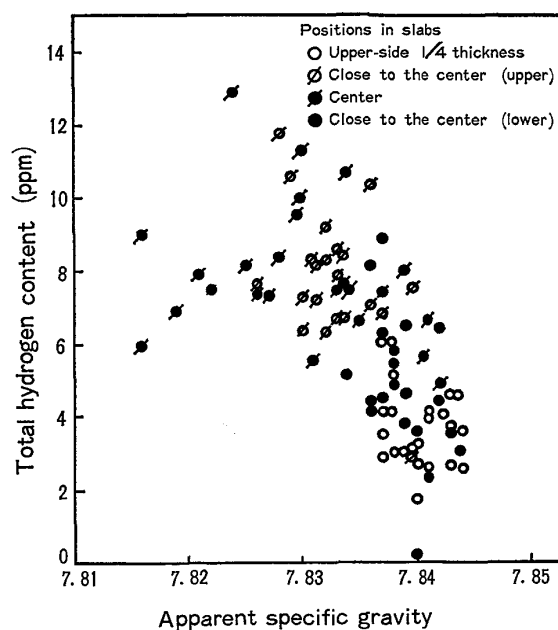


Fig. 15. Relation between apparent specific gravity and total hydrogen content in the slabs.

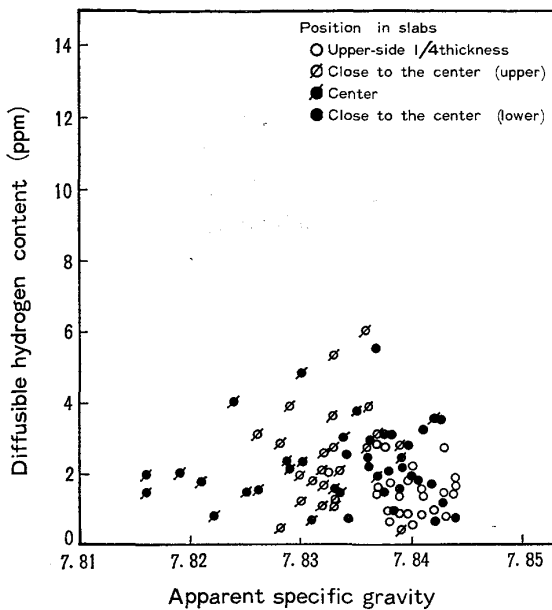


Fig. 16. Relation between apparent specific gravity and diffusible hydrogen content in cast slabs.

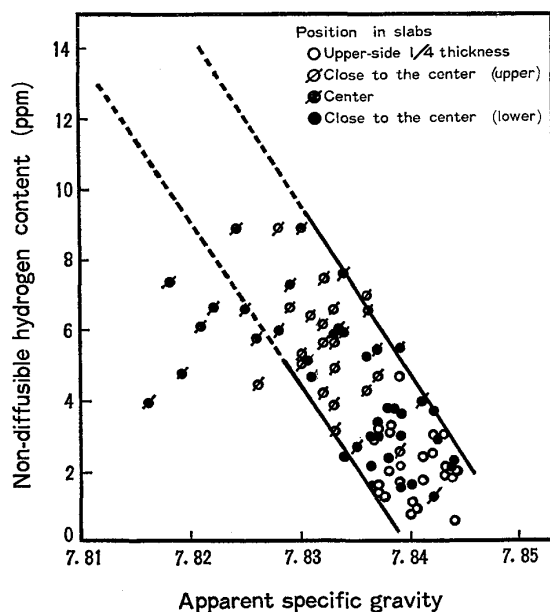


Fig. 17. Relation between apparent specific gravity and non-diffusible hydrogen content in cast slabs.

域に相当し、試料 B_3 は他の元素の中心偏析が起こる鋳片中心部であり、 B_2 および B_4 は試料 B_3 の上側および下側に隣接した位置である。このような鋳片内各位置における水素量と見掛比重との関係を Fig. 15, Fig. 16 および Fig. 17 に示す。Fig. 15 は全水素量と見掛比重との関係を示すものであるが、一部のデータを除いて負の相関がみられる。しかし、拡散性水素は Fig. 16 にみられるように見掛比重に関係なくほぼ一定の値を示して

いる。これらをさらに非拡散性水素量と見掛比重との関係でみると、Fig. 17 に示すように、鋳片内の位置に関係なく非拡散性水素と見掛比重とがよく対応している。鋳片中心部 (B_3) のデータの一部はこの関係から低目にな

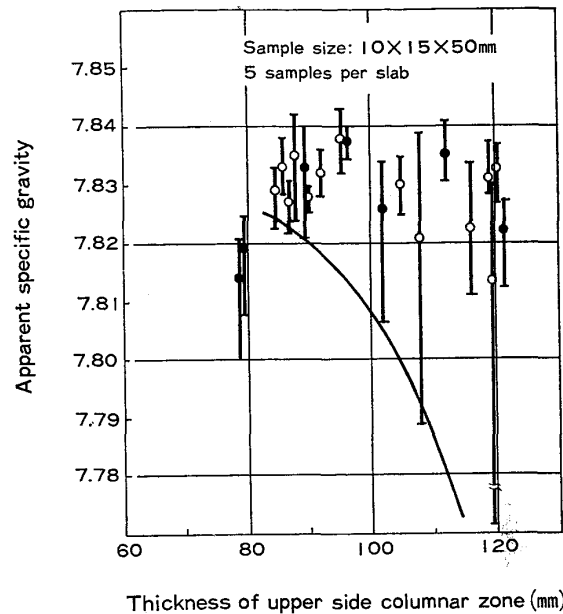


Fig. 18. Apparent specific gravity at the center of cast slabs in relation to the thickness of upper side columnar zone.

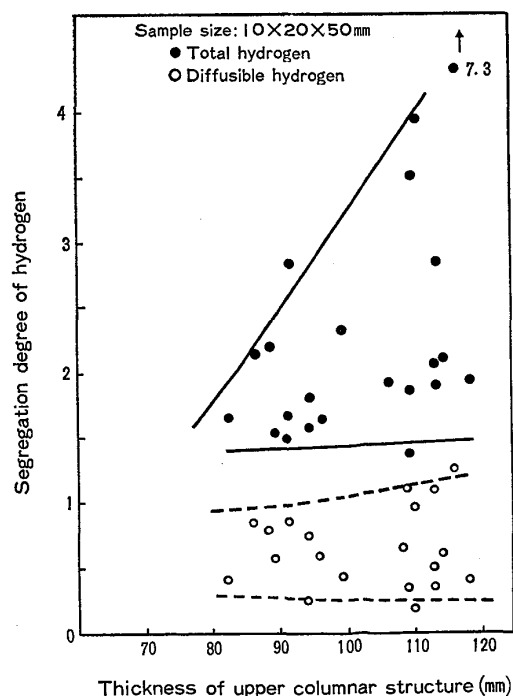


Fig. 19. Relation between thickness of upper columnar structure and segregation degree of hydrogen.

Segregation degree: hydrogen content at the center of slab vs. hydrogen content in the mold.

れているが、これは試料切断時に表面に露出したキャビティから水素が逃げたものと考えられる。鑄片の見掛比重は内在するマイクロキャビティの体積によつて変ると考えられるから、鑄片内の水素の分布は非拡散性水素量の違いによつて左右され、さらに鑄片内に存在するマイクロキャビティの量に関連づけられることが明らかとなった。

4.3 水素偏析度と連続鑄造条件との関係

前述のことから、水素の鑄片中心部への集積の度合を水素偏析度として、(鑄片中心部の水素量)/(鑄型内溶鋼中水素量)と定義し、これと連続鑄造条件との関係について調査した。水素偏析度において問題となる鑄片中心部のマイクロキャビティの量は、彎曲型連鑄機によつて鑄込まれた鑄片の場合について、著者らは Fig. 18 のごとく鑄片上側柱状晶長さに関係していることを確認している。いま、鑄片中心部の水素偏析度と上側柱状晶長さとの関係を求めると Fig. 19 が得られる。すなわち上側柱状晶帯が広くなると、いいかえれば等軸晶帯が小さくなると、凝固末期の溶鋼の補給が不十分となつて、凝固収縮によるマイクロキャビティが増え¹⁵⁾、この場所への水素の集積が多くなると考えられる。

5. 考 察

連続鑄造工程における水素の挙動は(1)精錬・脱酸脱ガスの各工程を経て鑄型に注入されるまでの溶鋼中の挙動と、(2)連続鑄造機における凝固、冷却過程における挙動とに分けて考える必要がある。ここでは後者について考察を加える。

溶鋼中の水素が、溶鋼の凝固・冷却後に前述のように分布するまでの過程は、(1)溶鋼の凝固にともなう偏析、および(2)鑄片の冷却時の拡散に分けられる。この両者の過程においてマイクロキャビティがどのように関係するかを考察する。

まず、凝固にともなう水素の濃化程度の概算であるが試算の結果固体拡散の影響は小さいことを確認したので、水素は凝固の進行とともに次式に従つて濃化するものとする。

$$C_L = C_0(1-g)k_E^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_S = C_0 k_E(1-g)k_E^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 C_0 は水素の初期濃度、 C_L および C_S は凝固率 g における液相および固相の水素濃度、 k_E は連続鑄造における凝固条件下での実効分配係数である。水素の平衡分配係数 k_0 は融点近くでの液相および固相の水素溶解度(学振推奨値¹⁶⁾)の比をとつて $k_0 = 0.31$ とした。次に、実効分配係数 k_E の推定であるが、凝固速度 f は

鑄片の2次デンドライトアーム間隔の測定結果から $f = 0.02 \text{ cm/s}$ とし、水素の拡散係数 D を $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、また拡散層厚さ δ には大橋ら¹⁷⁾が求めた $20 \times 10^{-3} \text{ cm}$ を用いて、

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + \{1 - k_0 \exp(-f\delta/D)\}} \dots\dots\dots (3)$$

から、 $k_E = 0.39$ を得る。いま、鑄片中心部 10 mm に着目すると、この時点の凝固率 g は 0.96 となる。したがつて、(1)式および(2)式から

$$C_L/C_0 = 7.1 \dots\dots\dots (4)$$

$$C_S/C_0 = 2.8 \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。鑄片中心部 10 mm への水素の濃化は(4)式の値で示されるが、全水素の偏析度の実測値は高々4程度である。この差違は、冷却時に水素の拡散によつて中心部へ集積した水素が軽減されたためと考えられる。次に、中心部のマイクロキャビティの生成に対する水素の寄与について考察する。いま、凝固の進行に伴つて鑄片中心部に濃化した水素の分圧 P が、

$$P \geq P_B + \rho h + 2 \frac{\gamma}{r} \dots\dots\dots (6)$$

の条件を満足したときに水素気泡を発生すると考えることができる。ただし、 P_B は大気圧、 ρh はクレーター先端位置における溶鋼静圧の項、 $2\gamma/r$ は表面張力に関係する項で、 r は初期気泡径そして γ は表面張力である¹⁸⁾。連続鑄造における水素気泡発生臨界圧力 P_C を求める。連続鑄造機の彎曲半径 10.5 m、鑄造速度 0.55 m/min、凝固率 $g = 0.96$ のとき $\rho h = 6.6$ 気圧となり、また水素気泡の発生があるとした場合、宇田らの測定結果を用いて(6)式の第3項を 0.39 気圧とする。このような前提で気泡発生臨界圧力は $P_C = 1 + 6.6 + 0.39 = 8.0$ 気圧となる。水素分圧 $P_{H_2} = 8$ 気圧に平衡する水素濃度は、凝固温度 1520°C において

$$\frac{1}{2} H_2 = \frac{H}{K} \quad K = 2.29 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (7)$$

から、 $H = 65 \text{ ppm}$ となる。すなわち通常の連続鑄造条件のもとで鑄片中心部の凝固末期に水素ガスによる気泡が発生するためには、中心部に 65 ppm の水素の濃化が必要ということになる。しかし、鑄型内の溶鋼中水素量ただだか 7 ppm であり、(4)式の水素の凝固による濃化を考慮に入れてもクレーター先端部において溶鋼静圧にうちかつて水素気泡を生成する可能性は少ないことになる。したがつて、鑄片中心部において凝固収縮によつて生成するキャビティ内に凝固と同時に進行的に水素が集積し、さらに温度低下に伴なう急激な水素溶鋼度の低下によつてキャビティ内への水素の集積が促進される

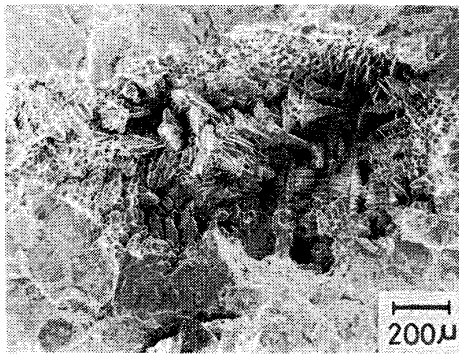


Photo. 2. Inside view of a cavity at the thickness center of cast slab.

ものと考えられる。Photo. 2 にキャビティー内部の 1 例を示すが、内面にデンドライトが露出した形状をしていることから¹⁹⁾、これはガス発生が主因のキャビティーではないことを裏付けている。しかし、連続鋳造条件によつては、凝固末期において固液共存の状態でブリッジングまたは鋳片のバルジングが起こる場合があり、このようなときには局部的に溶鋼静圧が及ばなくなる。この場合は、(6) 式における ρh が極めて小さくなることもあり、水素による気泡の発生によつてキャビティーの生成が促進される¹⁸⁾ことになる。

次に、キャビティー内に存在する水素の状態について考察する。非拡散性水素は分析方法から定義したものであるが、真空雰囲気のもとで 400°C から水素の抽出が始まり、800°C でほとんど終る。また、非拡散性水素量は前述のごとくキャビティーの量に比例して多くなる。このことから、非拡散性水素はキャビティー内に分子状態で存在する水素、と考えるのが妥当であろう。そこで、鋳片の単位重量当たりのキャビティーの体積 V_C ($\text{cm}^3/\text{g-steel}$) を見掛け比重から次のようにして求める。

$$V_C = \frac{M_0 - M}{M_0} \cdot \frac{1}{M_0} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} (\text{cm}^3/\text{g-steel}) \quad \dots (8)$$

ただし、 M は見掛け比重の測定値、 M_0 は同一鋼種の圧延鋼材の比重で実測値 7.845 を用いた。 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の 0°C における密度である。また、非拡散性水素量 $[H_{\text{ND}}]$ ppm を次式によつて 0°C, 1 気圧における水素の体積 V_H ($\text{cm}^3/\text{g-steel}$) に換算した。

$$V_H = 22400 \times \frac{[H_{\text{ND}}] \times 10^{-6}}{2} (\text{cm}^3/\text{g-steel}) \quad \dots (9)$$

V_H と V_C との関係は Fig. 20 に示すように概ね比例関係にある。この直線の勾配から $V_H/V_C \approx 340$ の値が得られ、キャビティー内の水素の 0°C における圧力は 300 気圧以上に達すると推定される。この値は、従来の研究報告²⁾²⁰⁾にみられる値に近い。POBINGER²⁰⁾もまた、冷却後の室温では水素は分子状となつてキャビティー内

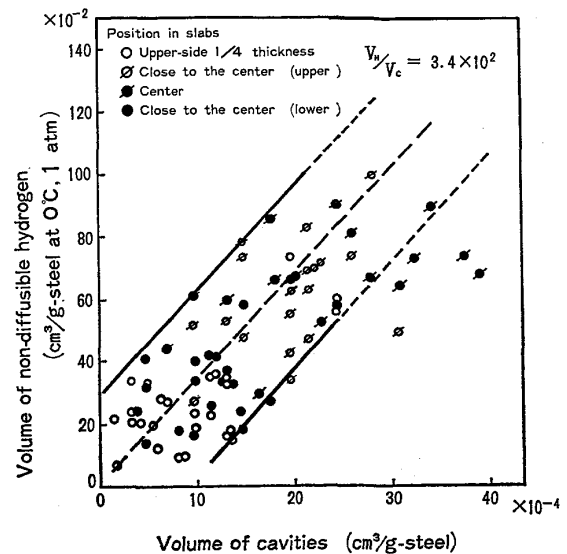


Fig. 20. Relation between volume of non-diffusible hydrogen and volume of cavities.

に集積していると述べている。

以上の考察から、連続鋳造鋳片内の水素の分布は、溶鋼中の水素が凝固の進行とともに濃化し、さらに凝固収縮あるいはバルジングによつて生じたキャビティー中に拡散集積した結果をあらわしたものと考えられる。

6. 結 言

製鋼および連続鋳造工程における水素の挙動について調査した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 溶鋼中の水素の分析には、直径 6 mm のスポイドに溶鋼を吸上げ、所定の方法で水冷し、これを液体窒素中に保存して、溶融抽出法で定量することによつて安定した分析値が得られる。

(2) 鋳片中の水素の分布には、ドライアイスで冷却しながら鋳片を切断し、グリセリン浴抽出法による拡散性水素および真空加熱抽出法による非拡散性水素を定量すれば、水素量の状態別の把握が可能となる。

(3) 製鋼工程における水素の挙動については、特に出鋼時に水素の著しい増加がみられ、この程度は大気中の湿度と関係が深い。

(4) 鋳片の中心部には著しい水素の偏析がみられ、この程度はキャビティー中の非拡散性水素の量によつて左右される。

(5) 非拡散性水素量とキャビティーの容積との間には比例関係がみられる。これは凝固偏析した水素が凝固時に生成するキャビティー中に集積したためであり、更に鋳片の冷却時に、中心部への水素集積が加算された結果である。

(6) 鋳片中心部の水素の偏析度は凝固組織に関係し、等軸晶帯の増大とともに小さくなる。これは等軸晶帯内のキャビティーが均一分散し総容積が小さくなるためである。

終りに臨み、本研究の遂行にあたって御協力いただいた各位に深く感謝する。また、本研究について鉄鋼基礎共同研究会・凝固部会において有益な討論をしていただいたことに重ねて謝意を表したい。

文 献

- 1) 森 久: 鉄と鋼, 69 (1974) 7, p. 784
- 2) 本田光太郎, 広根徳太郎: 金属の研究, 8 (1936) 4, p. 121
- 3) 矢島忠和: 鉄と鋼, 23 (1937) 1, p. 40
- 4) 河合正吉: 鉄と鋼, 37 (1951) 1, p. 23
- 5) DERGE and DUNCAN: Trans. AIME, 188 (1950), p. 884
- 6) HOBSON and SYKES: JISI, (1952), p. 118
- 7) M. WAHLSTER, and A. HILPERT: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 13, p. 710
- 8) 法華津弘道, 丸川雄浄, 小林隆衛, 白石博章, 桑原明夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S. 437
- 9) 古賀敏昭, 白石博章, 竹内 泉, 戸崎泰之, 伊藤英明: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S. 439
- 10) 学振: 鋼浴溶鋼水素定量用試料採取ならびに調製方法, 昭和 40 年 7 月
- 11) JIS, Z 2614 (1976): 金属材料の水素定量方法通則
- 12) JIS, Z 3113: 溶着金属の水素量試験方法
- 13) 宿谷 巖, 平本克房, 古川清和, 佐藤義弘: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S. 237
- 14) 前田正義, 村木潤次郎, 井上俊朗, 鈴木康夫, 田村喜昌: 鉄と鋼, 58 (1972) 4, S. 94
- 15) 高石昭吾, 小舞忠信, 野呂克彦, 秋田靖博: 鉄と鋼, 60 (1974) 7, p. 915
- 16) 学振第 19 委: 製鋼反応の推奨値
- 17) 熊井 浩, 浅野鋼一, 大橋徹郎, 野村悦夫, 藤井博務: 鉄と鋼, 60 (1974) 7, p. 894
- 18) 守田雅広, 壇 武弘, 大野 悟: 鉄と鋼, 62 (1976) 1, p. 62
- 19) 高石昭吾, 小舞忠信, 島津 勲: 鉄と鋼, 62 (1976), S. 48
- 20) P. R. POBINGER: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 7, p. 577