

高温度抽出法による鐵鋼中の瓦斯量に就て

(日本鐵鋼協會 第 11 回講演大會講演)

矢 島 忠 和*

ANALYSIS OF GASES IN IRON AND STEEL BY VACUUM FUSION METHOD

Tadakazu Yajima

SYNOPSIS :— Several furnace gases are dissolved in iron and steel during melting and contained as several compounds, blow holes, or solid solution after solidification. In the present work the analysis of these gaseous elements was carried out by the vacuum fusion method using a high frequency induction furnace. The extraction of gases contained in a graphite crucible to be used in the experiment and in vacuum furnace should be complete as possible and hence the graphite crucible is heated in vacuum at 1,700°C for 3 hours under working of vacuum pump. In a blank test the amount of oxygen was decreased below 1.0mg as CO₂ in 15 min. The amount of reduction of several oxide Fe₂O₃, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃ was determined. The sample was introduced into the crucible heated at 1,550°C and oxygen was extracted as CO. The oxygen in Fe₂O₃ and MnO₂ was extracted almost completely, but that in SiO₂ and Al₂O₃ about 96% and 86% respectively

金屬中に於ける瓦斯の溶解度は幾多の研究によりて構成せられた一氣壓の下に於ける金屬と瓦斯の二成分系平衡状態圖に依て知られる。¹⁾ 然しながら金屬が凝固する際平衡状態に達する事は極めて稀で、或る時は氣泡とし又化合物として或は固溶體として多く含有される。金屬の溶解製煉に當つて高い純度をもつ金屬が通常可鍛性を有するに反し空氣中に於ける溶解條件の相違によつて或場合には著しく脆弱となる事がある。又普通の化學分析では其の結果同一で且同一の熱處理を施せる鋼が機械的性質に格段の相違を生ずる事がある。此等の事實は金屬中に含有された瓦斯即酸素水素窒素等の元素が或る役割を演ずると考へられる。

鐵鋼の製煉に當つて爐内の氣流の相異により鐵鋼中に含有される瓦斯は同一でない。即平爐内には用ふる燃料より H₂N₂O₂ が發生し電氣爐を用ふる場合には N₂ 及 O₂ が存在し H₂ は僅かに濕氣の分解より生ずる程度である。而して此等元素の金屬中に存在する状態は次の 3 種に區別する事が出来る。

1. 氣泡として存在するもの
2. 固溶體を作るもの
3. 化合物として存在するもの

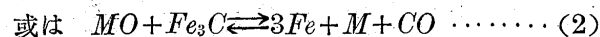
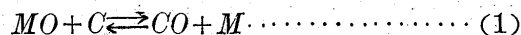
氣泡として存在するものは最近の優良鋼には特殊の場合の外は見られない。主として固溶體或は化合物として存在

する。即鐵鋼中に於て是等の元素の一部分は固溶體となり一部は酸化物窒化物等の化合物或は Slag として存在する。斯の如く、固溶體及び化合物として存在する氣體元素を分析するに從來三つの方法がある。

1. 水素還元法
2. 殘査定量法
3. 高温度抽出法

水素による定量法は鐵鋼中の酸素を定量する方法で 1,000°C 乃至 1,100°C に於て水素により酸化物を分解還元して水として定量する方法である。是に依て FeO MnO は還元せられるが SiO₂ Al₂O₃ を還元する事は困難である。

殘査定量法は地鐵を Cl₂Br₂I₂ 等の瓦斯に依て除去し夾雜物のみを殘査として定量する方法であるが操作上種々の誤差が生じ易い。第三の高温度抽出法は眞空中にて試料を溶解し瓦斯を分解遊離せしめて定量する方法であつて此の際或化合物は容易に分解抽出せられるが酸化物は是を還元して抽出するのである。而して之が還元劑として通常炭素を用ふる。還元は



にて表はされる。茲に M は二價の金屬を示す。(1) 式に於て平衡恒數を K とすると

$$\frac{[MO][C]}{[CO][M]} = K$$

茲に、二價の金屬の濃度が酸化物の量に比して著しく多量にある時は化學變化の進行中一定と見なす事が出来るに依

$$\text{て } \frac{[MO][C]}{[CO]} = K'$$

* 日本特殊鋼合資會社

¹⁾ 村上岩泉金屬の研究 5(1928) 159/173.

Eisenhut, Kaupp. Z. Electro chemie 36(1930) 392/404.

Lehrer. Z. Electro. chemie 36(1930) 460/473

R. Vogel W Pocher. Zeit Metallk 21(1929) 333/337

H. Shenck, E. Hengler Arch. Eisenhüttenwes. 5(1931/32) 209/14.

$$\text{故に } [MO] = \frac{K' [CO]}{[C]}$$

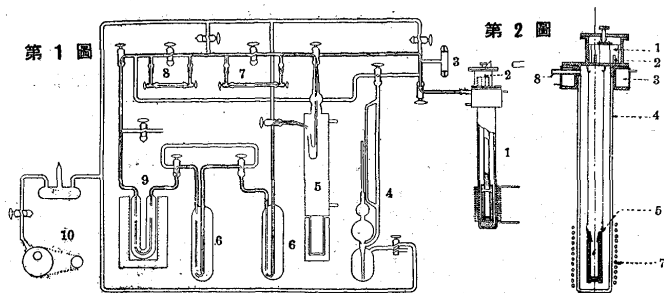
K は温度の上昇と共に小になる。又真空ポンプで排氣しつつ反應せしめる時は生ずる CO 瓦斯は絶えず抽出せられるため残留する酸化物の量は限りなく少くなり遂には全く還元抽出せらるべきである。而して實際上熔融せる試料上の壓力を零ならしむる事は困難であるが是を小さくする事は出来る。即還元率を大ならしむるため又白試験結果を小ならしむるためにも熔融試料上の壓力は出来る限り小ならしむる事が望ましいのである。鐵鋼中に存在する酸化物は FeO MnO SiO_2 Al_2O_3 及び各種の珪酸鹽等であり炭素による還元の難易は燃燒生成熱より知る事が出来る今主なる酸化物の生成熱を表示すると

NiO 54.15 Kcal/mol.	CaO 152.1 //	WO_3 194.9 //
FeO 65.7 //	MoO_3 175.0 //	Cr_2O_3 267.0 //
MnO 90.8 //	SiO_2 191.0 //	Al_2O_3 375.8 //

斯くの如く生成熱に差異はあるが高温度抽出法による時は鐵鋼中に存在する氣體元素の單體たると化合物たるとを問はずすべて抽出する事が出来抽出された瓦斯は是をポンプにて捕集し重量法又は容量法によつて定量する事が出来る。因て本實驗に於ては此高温度抽出法により重量法を用ひて分析することにした。

實驗裝置 黒鉛坩堝を用ひ高温度抽出法による瓦斯定量法は、Jordin¹⁾ により行はれた。此の際發生抽出された瓦斯は直接吸收管内に導かれ秤量せられた。次いで容量法による發生瓦斯の定量は Oberhoffer、及び Hessenbruch、²⁾ Diergarten によつて報告され更に Jordin 及び Eckman³⁾ は抽出せる瓦斯を一度瓦斯溜に導き然る後吸收管中を繰り返して循環せしめて吸收を完全ならしめる所の重量法を用ひた。

本實驗に於ては Jordin 及び Eckman の裝置を改良せるものを用ひた、裝置は第1圖に示す如く真空爐、水銀擴散ポンプ分析裝置よりなる。真空爐は高温度抽出を行ふに當つて最も重要な部分で内徑 60mm 長さ 50cm の一端を閉ぢた石英管の上部に第2圖に示す如き試料を真空中に於て投下する裝置を有するものである。此裝置は不銹鋼製で2ヶ所のすり合せより成り石英管4と接する部分はピセインワックスにより膠着せられ水冷却によつて保護せられる。不銹鋼製すり合せ中には5ヶの試料を収むべき穴を有する

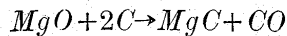


第1圖 分析裝置 1. 真空爐 2. 試料投入用ドラム 3. デスターヂチューブ 4. マクレオッドマンオメーター 5. 水銀擴散ポンプ 6. 瓦斯溜 7. CO_2 吸收管 8. H_2O 吸收管 9. 燃焼管 10. 廻轉ポンプ

第2圖 真空爐 1. 試料投入用ドラム 2. 試料 3. 冷却函 4. 石英管 5. モリブデン圓筒 6. アチソン黒鉛坩堝 7. 電氣爐コイル 8. 瓦斯出口

ドラム (1) がありコックにて外より廻轉せしめて試料を次々に投下する事が出来る。先づドラム中に試料をおさめて2ヶ所のすり合せ部分を瓦斯の漏洩する事のない様にグリースを用ひて接合する。すり合せ部分の幅は 3cm である。真空爐の下部は内部に黒鉛坩堝を収めて誘導電氣爐コイル中に挿入する。黒鉛坩堝はアチソン黒鉛電極より製作せるもので灰分 0.5% 以下のものである。黒鉛坩堝の加熱には水銀火花間隙を有する Ajax 式 35 K.V.A. 高周波誘導電氣爐を用ひた、此の電氣爐によれば周波數大なるため直徑 25mm 長さ 90mm の黒鉛坩堝は 8KW にて 1,700°C まで上昇せしめる事が出来る。此の黒鉛坩堝を保持する方法は従來色々試みられた。Oberhoffer 及 Hessenbruch¹⁾ は第3圖 a に示す如く石英管下部にマグネシヤ粉末を入れ熱の放散を防ぐにはマグネシヤ坩堝を用ひ其の中に黒鉛坩堝を置いた。

然る時は壓力が低下し温度が上昇すると共に



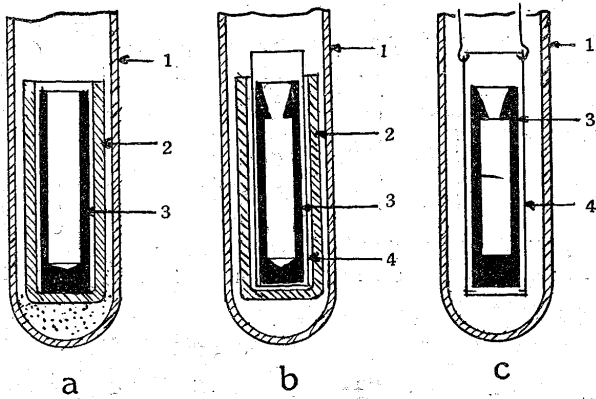
なる反應に依て CO 瓦斯が發生し爐内の壓力は水銀柱 0.01mm 以下に降らない。依て第3圖 b の如く黒鉛坩堝とマグネシヤ坩堝をモリブデン板にて隔離して壓力を水銀柱 0.005 及至 0.001mm に低下せしめた。

本實驗に於ては當初第3圖 b の如く耐火性の坩堝を用ひた。此の場合瓦斯排出の結果は第4圖に示すが如く時間と共に瓦斯の壓力は低下した。又瓦斯排出の温度と排出効果との關係は温度が高ければ急激に壓力は降下するが最後の壓力は高温度の方が低温度の場合よりも高い。而して瓦斯排出を終つて使用温度にまで下げた場合は第5圖に示し

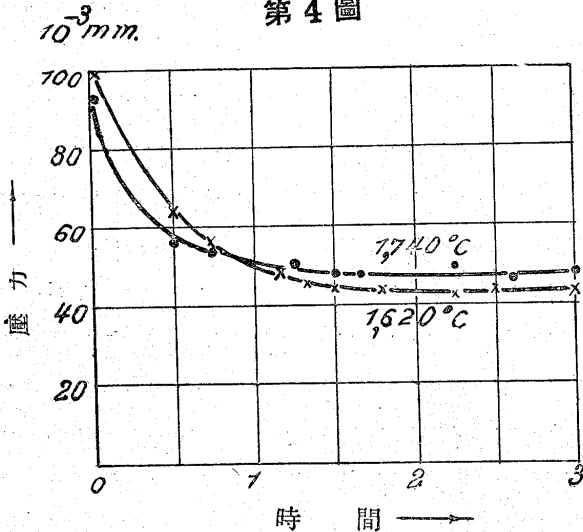
1) Bur. Stand. Scient. Ice Paper No. 514 (1925)
 2) Arch. Eisenhüttenwes 1. (1927/28) 583/603
 3) Bur. Standard J. Reserch. 7 (1931) 375/401

1) Arch. Eessn hüttenwes 1 (1927/28) 583/603

第3圖



第4圖



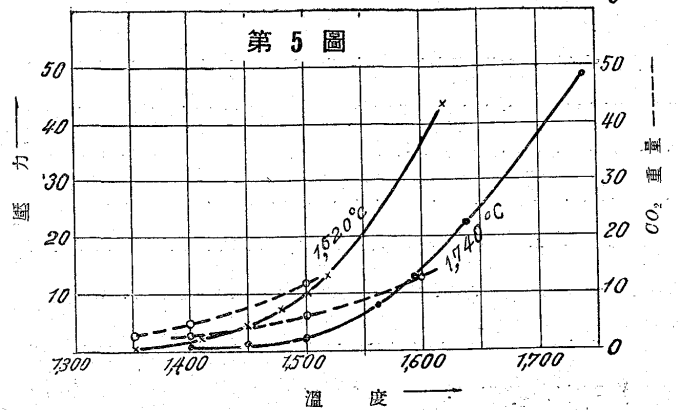
- 1. 石英管 2. マグネシヤ坩堝 3. アチソン黒鉛坩堝
- 4. モリブデン板

第3圖 真空爐内部断面

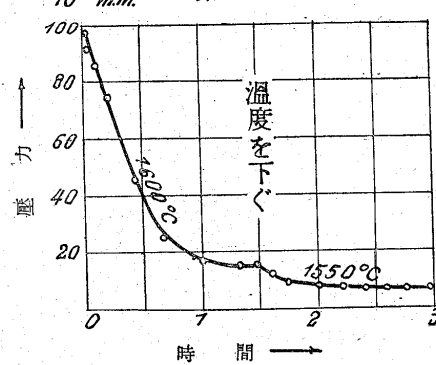
第4圖 1740°C 及び 1620°C に於ける真空爐排氣曲線

た。即ち 1,740 及び 1,620°C で排氣した真空爐の温度を夫々低下した場合爐内の壓力は實線にて示される。即ち、使用温度に於ては高温で排氣した方が低温を用いた場合よりも良好なる真空度が得られる。又該壓力の下に於て 30 分間に發生する CO₂ 瓦斯の重量は第5圖に示すが如く略壓力に並行して増加する。且排出瓦斯の大部分は CO 瓦斯である事から發生する瓦斯は爐内に於ける黒鉛と耐火物との反應によつて生ずると見るが至當である。此處に於て耐火物全部を取り去り第3圖 C の如く黒鉛坩堝のみを加熱するやうに真空爐を製作した。即ち黒鉛坩堝を一側に細隙を有するモリブデン板にて製せる圓筒の中に挿入しフックに依り上方より懸吊した。従つて投下せる試片は常に坩堝内に落ち逸散する事はない。又上記装置に於ては電流はモリブデン圓筒には流れず黒鉛坩堝のみ加熱され、且又モリブデン圓筒は光澤を有して輻射を防ぐため坩堝を 1700°C

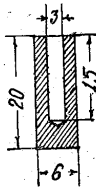
第5圖



第6圖



第7圖



第5圖 排氣後、使用温度に於ける爐内壓力及び 15 分間に排出する瓦斯量

第6圖 真空爐 (第3圖 C) の排氣曲線

に保つに要する電力は 8kw にて足る。此の真空爐に依て得た瓦斯排出の結果は第6圖に示す如く最初より瓦斯壓力は著しく低い。1,600°C の温度に於て 2 時間の後に水銀柱 0.0017mm となり 1,550°C に於て 0.0007mm 1,500°C にて 0.0005mm となる。此の間 30 分間に發生する瓦斯量は CO₂ として 2.0 乃至 1.7mg にすぎない。排氣に用いた水銀擴散ポンプはレイホルド D型である。

試料の熔解と共に發生した瓦斯は上記ポンプにより豫め真空に保たれた分析装置中に捕集せられる。分析装置は水銀擴散ポンプ、瓦斯溜、酸化劑 CuO を入れた U 字管及び H₂O 及び CO₂ の吸收管より成る。この中で吸引捕集された CO 及 H₂ は夫々 CO₂ 及び H₂O に酸化せしめて吸收秤量す即試料中の酸素は先づ炭素と結合して CO となり更に酸化されて CO₂ となる。其の間の重量の關係は

$$O : CO : CO_2 = 1 : 1.75 : 2.75$$

水素に於ては $H_1 : H_2O = 1 : 9$

即ち O₂ は約 3 倍 H₂ は約 9 倍に増して秤量せらるゝ故に正確度は増加する。CuO を收めた U 字管はパイレツクスガラスにて製せられた長さ 20cm 太さ 20mm のもので

使用温度は 300°C 時々空氣により酸化して酸化力を保持せしむ。

實驗方法 上記装置により先づ全系を高度の眞空となし誘導電氣爐により黒鉛坩堝を熱する時は黒鉛内に吸蔵せられた瓦斯は急激に逸出する。次いで黒鉛中の灰分と炭素とを反應せしめて灰分中の酸素を分離せしむるため使用温度より 100° 乃至 200°C 高い温度で排氣を行ふ。排氣をなしてのち坩堝の温度を 1,550°C に保ち白試験結果の良好となるを待つて、試料を投下し含有瓦斯を遊離せしむ。遊離した瓦斯は擴散ポンプに依り分析装置内に導入す試料中の瓦斯は大體 15 分間に終るに依てコックを切換へ擴散ポンプを分析装置に連結し氣流を生ぜしむ、捕集せられた瓦斯は先づ U 字管を通過せしめて酸化し生じた H₂O を吸収せしめてのち CO₂ を吸収せしめる。吸収は壓力の變化により知る事を得べく約 5 分間にて完了する。

實驗結果 本實驗に於ては酸化物の還元率及抽出の精度を驗するため Fe₂O₃, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃ の一定量を秤量し試料中の O₂ を分析し得られた結果より還元率を求めた。

試料は第 7 圖に示す如き眞空熔解せる錫にて製せる圓筒に入れ豫め白銑 20gr を熔解せる黒鉛坩堝中に投下した。容器の重量は約 3.5gr である。結果は第 1 表に示す。

第 1 表

試料	酸化物の重量 mg	試料中の酸素 mg	坩堝温度 °C	CO ₂ 重量 mg	白試験結果 mg	眞重量 mg	抽出せる O ₂ 重量 mg	還元率 %
Fe ₂ O ₃	28.8	8.66	1500	25.4	1.8	23.6	8.58	99.1
Fe ₂ O ₃	21.0	6.31	1498	19.2	1.8	17.4	6.33	100.2
Fe ₂ O ₃	19.0	5.70	1520	17.2	1.8	15.4	5.60	98.3
MnO ₂	15.9	5.86	1550	18.0	2.1	15.9	5.80	98.9
MnO ₂	16.9	6.22	1530	19.1	2.1	17.0	6.20	99.7
MnO ₂	20.0	7.37	1545	22.1	2.1	20.0	7.27	98.7
SiO ₂	10.3	5.49	1552	16.4	2.3	14.1	5.13	93.5
SiO ₂	13.2	7.35	1548	21.6	2.3	19.3	7.02	95.6
SiO ₂	15.1	8.25	1560	23.7	2.3	21.4	7.77	94.7
Al ₂ O ₃	10.8	5.08	1566	14.8	2.2	12.6	4.58	90.3
Al ₂ O ₃	15.5	7.30	1550	19.1	2.2	16.9	6.15	84.2
Al ₂ O ₃	14.2	6.68	1555	18.2	2.2	16.0	5.82	87.2

酸化物は粉末で黒鉛坩堝中に投下しても熔融白銑の上に浮び白銑との接觸面が少いたため全部還元し終るまでに時間を要し本實驗に於ける抽出時間は 30 分である。従つて白試験結果は時間の増加と共に容器より出る瓦斯のためやゝ大なる價を示す。酸化物の還元率は Fe₂O₃, MnO₂ は全部抽出されるが SiO₂ は 95% Al₂O₃ は 85~90% となつた。即ち Al₂O₃ に対しては尙高き抽出温度と良好なる眞空度を要する事が知られる。

次に同一試料を數回分析して其精度を求めた。第 2 表は得たる結果を示す試料は電氣爐にて製せる低炭素鋼で次の

分析結果を有するものを用ひた。

第 2 表

試料重量 gr. × 10 ⁻⁴ mm	坩堝内壓力 mm C°	坩堝温度 °C	白試験結果 mg	CO ₂ 重量 mg	CO ₂ 眞重量 mg	O ₂ 重量 mg	O ₂ 百分率 %	
20.513	5	1540	0.7	7.3	6.6	2.40	0.0117	
21.205	6	1550	0.8	7.5	6.7	2.44	0.0115	
19.983	5	1548	0.6	7.0	6.4	2.34	0.0117	
18.911	8	1530	0.9	7.2	6.3	2.29	0.0121	
20.107	8	1530	1.0	8.0	7.0	2.54	0.0124	
							(平均)	0.0119

試料重量 gr. × 10 ⁻⁴ mm	坩堝内壓力 mm C°	坩堝温度 °C	白試験結果 mg	H ₂ O 重量 mg	H ₂ O 眞重量 mg	H ₂ 重量 mg	H ₂ 百分率 %	
20.513	5	1540	0.13	0.5	0.37	0.04	0.0002	
21.205	6	1550	0.15	0.5	0.35	0.04	0.0002	
19.983	5	1548	0.15	0.3	0.15	0.02	0.0001	
18.911	8	1530	0.14	0.5	0.36	0.04	0.0002	
20.107	8	1530	0.15	0.2	0.05	0.01	0.0001	
							(平均)	0.0002

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.08	0.1	0.12	0.008	0.012	0.10	0.20

試料は 20gr 抽出時間は 15 分間で試料投入前 30 分間に抽出した瓦斯量を求め是を二分して 15 分間の白試験結果とした。O₂ に就ては結果は良好なるも水素は含量の少きため測定はやゝ困難であつた。上記 O₂ 及 H₂ を定量した残餘は N₂ と考ふる事を得る故容量及壓力を知つて其の量を知る事を得べきも U 字管中の CuO は 200° 乃至 300°C で熱すると低壓の下に於ては O₂ を多量に放出するため残餘を N₂ とする譯に行かない。従つて N₂ に対しては他の方法を用ゆるがよい。

結 言

1. 鐵鋼中の含有瓦斯を定量するため高温度抽出法による瓦斯分析を実施し且酸化物の還元率を求めた。
2. 白試験結果を良好ならしむるためには眞空爐中に含酸素耐火物の存在しない事が必要である。之を用ひない事によつて白試験結果を著しく良好ならしめた。
3. 酸化物の分解は高温低壓を必要とする。Fe₂O₃, MnO₂ の分解には温度は 1,550°C 壓力は水銀柱 0.0005mm で充分なるも SiO₂, Al₂O₃ に対しては更に高温を用ひ壓力を低下せしめる必要がある。
4. O₂ 及び H₂ に対しては重量法は適當で通常存在する瓦斯量の分析には充分なる精度を得られた。
5. N₂ の定量には重量法は不適當である。眞空爐中の N₂ の分解遊離は完全なるも分析には容量法が適當である。

終りに望み、終始御懇切なる指導を賜つた村上先生に謝意を表す。(以上)