

# 鋼中の微量ガスの精密分析装置

(日本鐵鋼協會第 21 回講演大會講演前刷原稿 昭和 14 年 4 月)

田 尻 惟 一\*  
柴 田 善 一\*

## AN APPARATUS FOR PRECISE ANALYSIS OF GASES IN STEEL.

*Ichi Tajiri and Zen-ichi Shibata*

**SYNOPSIS:**—For a scientific control of the steel making process, it is indispensable to analyse a small quantity of gases in a finishing steel. The Orsat apparatus, which has been hitherto used for the purpose, has a fatal defect. In this apparatus the volume of gas is measured under a pressure of 1 atmosphere, so that the error incurred in the volume-reading has a great influence upon the result.

The present authors prepared, therefore, a new analytical apparatus, in which a gas is measured under a reduced pressure and the effect of the error in the volume-reading becomes extremely small.

In this paper, the apparatus is described and the results of the precise analyses of the gases,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$  and  $N_2$  in steels are discussed.

## I 緒 言

鋼の科學的研究が進歩するにつれ鋼の個々の性質を説明するに對し、從來の様な製鋼作業に於ける爐況の簡単な物理的試験や鋼及び鋼滓の普通の化學分析のみでは説明し難いものに屢々遭遇する。従て今後吾人に與へられた問題として、從來の試験法では説明し得ない鋼の諸性質の原因を製鋼法に探求する事が必要になって來た。此れがためには根本的に高温度に於ける爐内に行はれる諸化學反應を克明に研究する事も勿論必要な事であると同時に一方製鋼作業中の反應生成物が仕上りの鋼中に残留し其が鋼の性質に及ぼす影響を研究する事も亦急務と考へられる。かゝる意味に於て日本學術振興會第 19 小委員會は第一分科會に於て該問題に力を盡してゐる事は本邦製鋼界の將來の發展に大なる貢獻をするものとして誠に同慶に堪へない次第である。

鋼に残留する反應生成物の内で最近頃に問題となつて來たものは鋼中のガスである。之は特に鋼の固有の性質で今迄説明し得なかつた差の多くを説明し得る主要な因子と考へられて來た。併し現在の所、諸ガス中の如何なるガスが何の位あれば如何なる鋼の如何なる性質に如何程影響するかと云ふ量的關係は全く明瞭になつて居らない。此の問題が吾人の齊しく知らんと欲して止まない所である。而して

該問題を研究するに際して當面の問題として行はねばならぬ事は鋼中のガスの正確なる分析方法である。

鋼に限らず一般に金屬中に含まれるガスは極めて微量であるから其の正確なる定量分析法は可なり困難な事に屬する。而して現行定量分析法は殆んど總てオルザット法に依て居るが此の方法は一氣壓下の容積を測定するがために本目的の様な微量ガスの場合は其の誤差が可なり大になつて來る事は止むを得ない所で、ピュレット及び其の他の改良に依ては到底其の誤差を償ふ事が困難である。此れはオルザット法はマイクロガス分析に適用せられ本目的の如きマイクロ分析に應用する事は無理ではないかと考へられる。従て鋼中の微量ガスの正確なる分析は何うしても測定せんとするガスを低壓下にもたらし其の容積を大ならしめ容積の読みによる誤差を減ずる様な方法を採用する必要がある。

著者等は以上の考へのもとに Dalton<sup>1)</sup> に依る硝子中の微量ガス分析法を基とし其の装置及び操作を改良して次に述べる様な鋼中の微量ガスの精密分析装置を造た。

## II 装 置

本装置は二分してガス抽出爐と抽出ガスの分析装置になる。而して兩装置の間には水銀擴散ポンプがあつて抽出ガスを分析装置に追ひ込む役目をしてゐる。

一般に金屬特に鋼中のガス分析法は原理上二つの型に區別せら

\* 北海道帝國大學

<sup>1)</sup> R. H. Dalton: J. Am. Chem. Soc. 57, 2150 (1935)

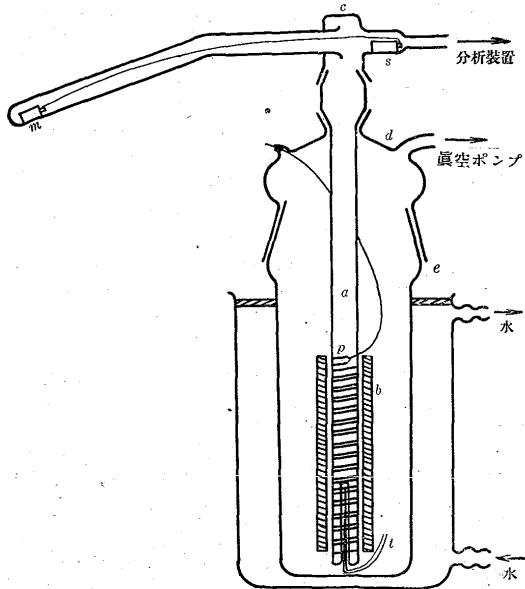
れる。一つは真空熔融法で他は加熱抽出法である。前者は高周波電気爐を用ひ黒鉛坩堝中で真空の下で試料を熔融せしめ含有せるガスを抽出すると同時に化合物として存在する窒素や特に酸素を前者は  $N_2$  とし後者は  $CO$  の型として抽出するのである。一方加熱抽出法は試料を固体のまま真空中で高温加熱し放出するガスを抽出する方法である。著者等は本研究では加熱抽出法を採用したが、両方法の差は使用するガス抽出爐が異なるのみで抽出ガスの分析装置は両方法共通のものであるが故に、著者等の分析装置は直ちに真空熔融法によるガス分析に用ひられる事は言を俟たない。

1. ガス抽出爐 試料よりガスを抽出する温度が  $800^{\circ}C$  附近の比較的低温の場合には單に透明石英管中に試料を入れ之れを外部から電気爐で加熱する方法でも充分である。即ち此の様な場合外氣から石英管を通し水素が滲透する事は次表に示した様に極めて少いからである。

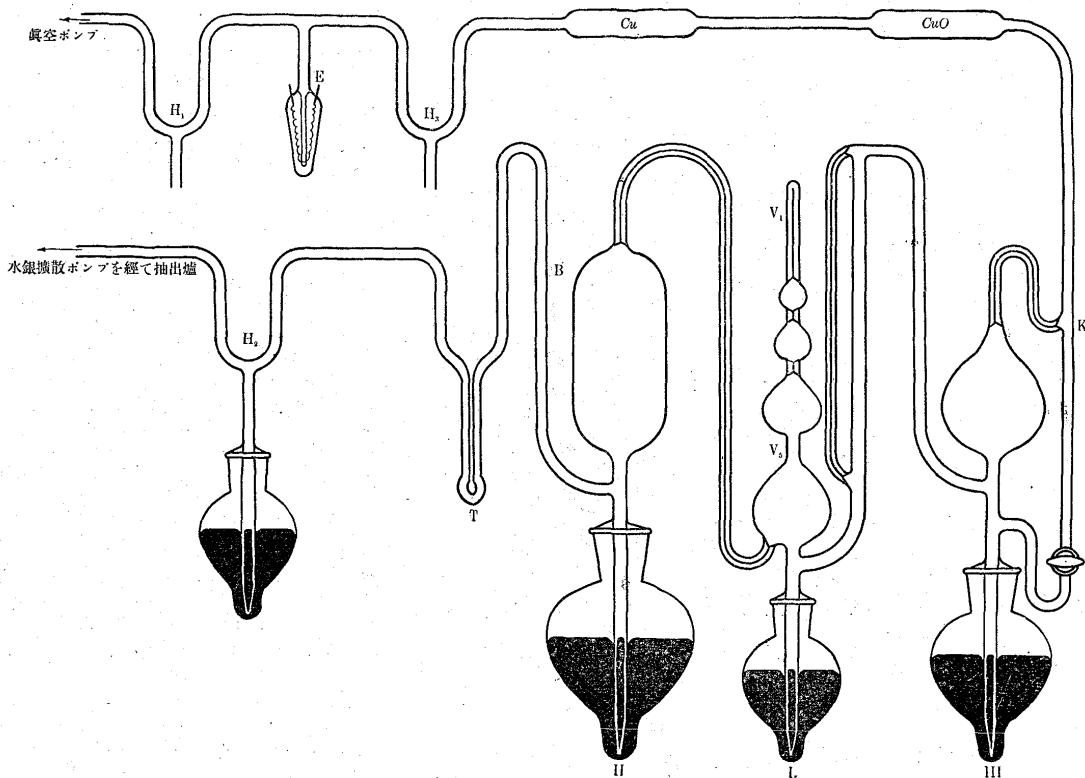
第 1 表

ガス	$H_2O$	$CO_2$	$O_2$	$H_2$	$CO$	$N_2$
容積(常温, 1 氣壓) $10^{-4}cc$	0.5	0.73	1.16	17	1.36	0.2

第 1 圖



第 2 圖



併し抽出温度が更に高くなると外氣よりの水素の滲透は次第に増加して最早無視し得ぬ程になるから著者等は次の様な二重真空加熱爐を造た。此れは第 1 圖に示した様な構造を有してゐる。即ち加熱系と抽出系を別個の真空の下に置き加熱系より發生するガスの影響を遮断してある。圖中 a は透明石英管で其の下半部に外部から白金リボン p を巻いて之れにピセインで封じ込みの銅線を以て系外から加熱し得る様になってゐる。b は保温用石英管、尙 a の下端に細い石英管 t が封じ込まれ之れに熱電對が入て此の熱電對もピセインで封じ込みになって系外から内部の温度を測定出来る様になってゐる。尙此の t は同時に試料の支へに役立て上部から降下する試料は此の尖端で停まる様になってゐる。a の上部は相接近して二つの硝子製のキャップと擦合せになってゐる。此の中 c なるキャップは分析装置及び真空装置に連絡し其の s なる部分に試料を最初乗せ此れは對錘 m と細い白金又はニッケル線で結びついてゐる。d なるキャップは e なる外套と擦合せを以て連絡し e と a との間の空間は真空ポンプに連絡してゐる。e は更に硝子の外套があつて兩者の間に冷水が通て e の加熱を防いでゐる。

2. 微量ガス分析装置 ガス分析装置の大略は第 2 圖に示してある。圖中 1 はガスビュレットで上部に  $V_1 \sim V_5$

迄の目盛がつけてあって其の目盛迄の容積は豫め水銀を以て正確に測定してある。著者等の使用したビュレットは次の様な容積のものであった。

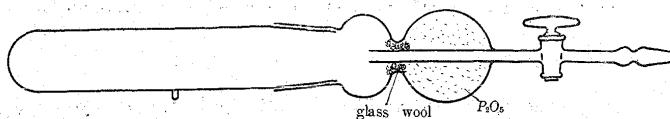
$V_1$   $V_2$   $V_3$   $V_4$   $V_5$   
 0.0200 cc 0.1200 cc 1.4718 cc 5.0051 cc 24.5734 cc

ガスを定量する場合は該ガスを上述の  $V_1 \sim V_5$  迄の適當なる容積中に追込み其の壓力を真空との水銀面の差によつて測定するのである。此の際水銀柱の毛細管現象の誤差を無くするため  $V_1 \sim V_4$  迄は其の目盛のある毛細管と同じ太さの硝子管 a 中の水銀柱の高さととの差を又  $V_5$  は b 管との差を  $\pm 2/100 mm$  の正確度を有するカセットメーターで讀み取る。今其の讀みを  $l mm$  とし其の際のガスの容積を  $V_n$  とすると求めるガスの同一温度で  $760 mm$  下の容積は  $V = V_n l / 760$  である。II と III は水銀テプラーポンプで II は 400 cc, III は 250 cc の内容を有して共に水銀を上下する事によつて、II の方はガスビュレット内のガスをビュレット外に取出す役目をなし、III は反對にビュレット内に追込む役目をする。E にはピラニゲージをつけて水蒸氣の定量をするに様にしてある。其の構造に長さ 4 cm の圓錐型をなしてフィラメントはマツダ電球 100 w のフィラメントを 2 個分生のまゝ封込み約  $120^\circ C$  になる様電流を通してある。周圍は氷と水で  $0^\circ C$  に保持して置いた。此の補正は最初空氣、後に水蒸氣で行た。併し多くの實驗の結果鋼中の水蒸氣又は水素を水蒸氣にした量も比較的少量であつて次に示す様にピラニゲージを使用せずとも測定出来る様にしたので研究の後半は使用しなかつた。圖中 Cu とある所はガス中の酸素を除くため還元銅網を入れてある。又 CuO とある所はガス中の CO 及び  $H_2$  を酸化するため Kahlbaum 製元素分析用酸化銅を入れてある。共に  $350 \sim 450^\circ C$  に加熱してある爐を交互に移動せしめて加熱する様になつてゐる。

III 操 作

著者等の用いた試料は操作時間を短くするため最大 25g の小試片であつた。此れを最初アルコール及びアセトンで處理し水分及び有機物を去り第 3 圖の如き乾燥器に入れ速

第 3 圖



に真空にしつゝ 2 分間  $60^\circ C$  の温水に浸し暖め然る後冷却

する。かくして得た試料を第 1 圖に示した様に抽出爐に装入する。最初 S なる位置に置いて下方の爐から輻射する熱線を避ける様にしてある。先づ全装置を速に真空に引き高度の真空に 1 時間保つ。\* 此間に抽出爐の次にある水銀擴散ポンプを働かし又抽出爐の加熱部分は  $1,000^\circ C$  に保たしめ分析直前になつて必要な温度を降下せしめる。次に  $H_1$  及び  $H_3$  を閉ぢ I 及び II の水銀を下し T の部分を固體炭酸で冷却し、かくして電磁石を以て對錘を最初少しく左に引き試料を S の位置から落し、次に徐々に對錘を右に移動して試料を降ろしその尖端に達せしめる。然る時は抽出ガスは水銀擴散ポンプにより T を経て I 及び II に集まる。此際水蒸氣は T に凝縮する。抽出時間は 1 時間。かくして II を働かし水蒸氣以外の抽出ガスを全部完全にガスビュレットに追込む。此の終了點は I 及び II を連結する硝子毛細管を降下する水銀柱の音で容易に知る事が出来る。かくして適當なる容積中に入れた混合ガスの壓力を測定し水蒸氣以外の抽出ガスの全量を知る事が出来る。次に T に凝固した水蒸氣を測定するため II の水銀を上昇せしめ水銀面を B' に置き  $H_2$  を一定の所で閉ぢ T に捕集せられた水蒸氣を豫め容積を測定して置いた  $H_1 H_2 H_3 B'$  間に膨脹せしめ其の壓力をピラニゲージにより測定する。而して著者等の測定の結果水蒸氣の量少きため必ずしもピラニゲージを使用せずとも次の様にして水蒸氣の測定を行ふ様にした。即ち最初 T を冷却せず全抽出ガスをガスビュレットに入れて測定し次に固體炭酸で冷却した T に通して水蒸氣を凝固せしめ其の前後の容積の變化から水蒸氣を測定するのである。次に此の凝固せしめた水蒸氣を  $H_1$  から排氣したる後 T を液體空氣で冷却し  $H_1 H_2$  を閉ぢたまゝ  $H_3$  を開き III を働かして I にあるガスを  $KH_3 T$  なる回路を経て II 中に移す。此の間にガス中の  $CO_2$  は T に凝固せられる。從て  $B_1$  中の殘留ガスを再び I 中に追ひ込み其の容量の差から  $CO_2$  を知る事が出来る。次に T にある  $CO_2$  を排氣した後 Cu の部分を移動爐で加熱し  $B_2$  より混合ガスを Cu を経て II に移動せしめ混合ガス中の酸素を除く。但し此の際特に注意する事は加熱銅上を通過

\* 此の常温で試料を 1 時間真空にする間に試料から逃げるガスは次表に示す様に無視し得る程度である。

試料 96.325g (15 × 15 × 40 mm) (此れよりの抽出ガスは約 3 cc (常温, 1 氣壓下))

ガスの種類	$H_2O$	$CO_2$	$O_2$	CO	$H_2$	$N_2$
容積 (常温, 1 氣壓下)	0.1 <sup>3</sup>	0.9 <sup>0</sup>	1.6 <sup>3</sup>	1.2 <sup>0</sup>	1.2 <sup>0</sup>	0.2 <sup>4</sup>
	$10^{-3} cc$					

する混合ガス中に CO が相当量混合してゐる場合は加熱銅の觸媒作用により  $2CO = CO_2 + C$  なる分解を行ふため混合ガスの容量變化は全部酸素に相當するのではなく此の分解による容積變化も含まれてゐる。従て今此の全容量變化を一氣壓下で  $v'$  cc として置く、次に該分解により生成した  $CO_2$  を除くため先づ銅を冷却した後 T を液體空氣で冷却して殘留ガスを II に移動せしめて再び其の容積を測定して此の前後の容量の變化を  $v''$  とすると  $2v''$  は加熱銅線上で分解した CO に相當するが故に後に測定する CO の量に加算する。而して  $v' \sim v''$  が酸素に相當するのである。次に加熱爐を CuO に移動せしめ殘留ガスを 2 回以上循環せしめると  $H_2$  及び CO は酸化せられて  $H_2O$  及び  $CO_2$  になり此等は上述した様に T で固體炭酸及び液體空氣で凝固して定量する。かくして最後に殘留したガスを窒素及び稀有ガスとする。

#### IV 誤差源の検討

本分析法の誤差源は次の 4 個に分別せられる。

(1) 空試験値 空試験値は元來抽出爐の構造にのみ關係するものであるから若し外部に露出した石英管を使用し  $1,000^\circ C$  以上の高溫度で行ふ場合は空試験値は可なり quantity に達するが第 1 圖に示した著者等の抽出爐の場合は極めて少く次に示した一例の如く全く無視し得る程度である。但し抽出時間は 1 時間、抽出溫度は  $800^\circ C$  であるが  $1,000^\circ C$  でも同一程度である。

第 2 表 抽出爐の空試験結果

ガス	$H_2O$	$CO_2$	$O_2$	$H_2$	CO	$N_2$
$\times 10^{-4} cc$	2.9	0.8	0.7	0.2 <sup>6</sup>	1.7	0.2 <sup>9</sup>

(2) カセットメーターによる誤差 今測定の際のガスビュレットの使用容積を  $v_0$  とし其の時の壓力を  $p$  とすると該ガスが 1 氣壓下の容積は  $V = v_0/760 p$  従て

$$\Delta V = p/760 \Delta v_0 + v_0/760 \Delta p$$

此處に  $\Delta v_0$  はガスビュレットの容積檢定の誤差で極めて小で全く無視し得られる。 $\Delta p$  は壓力測定誤差即ちカセットメーターの讀みの誤差  $\pm 2/100 mm$

$$\therefore \Delta V = \pm 4v_0/76,000$$

第 3 表

$v_0$	0.0200	0.1200	1.4718	5.0051	24.5734
$\Delta V$	0.00000105	0.00000632	0.000077.6	0.0002634	0.001293

(3) 加熱銅線上に於ける CO の分解 混合ガス中の酸素の定量に加熱銅線上に通じて酸素を除き其の前後の容

量の變化より求むる方法は Dalton のみならず多くの人人によつて行はれてゐるが、著者等が最初該法によつて行つた結果 CO に比し酸素が多きに過ぐるため疑問を抱き酸素分析操作後  $CO_2$  の定量を行つた所、前より多量の  $CO_2$  の生成を見たので CO の存在する場合加熱銅線上で酸素を除く際には CO の分解が行はれる事を知つたので上述の様な分析操作に改良し極めて満足する結果を得た。

4 試料調製方法による誤差 此の誤差は本分析装置の誤差ではないが此處に附記して置く。著者等は日本製鋼所室蘭製作所の好意により送られた試料につき分析を行つたが試料は鋼塊内部より  $15mm \times 15mm \times 45mm$  の大きさに切り出したものであつた。此れを其のまま分析した結果は第 4 表 A 及び B の如くになつてゐる。次に此れから石鹼水を充分流しつゝ、徑  $9mm$  長さ  $26 \sim 30mm$  の圓筒に切り取つた小試片につき分析した結果は第 5 表 A 及び B の如くになつた。

第 4 表 A

試料重量 90.9925g

ガスの種類	ガス容積 (常温 1 氣壓) cc	重量%
$H_2O$	0.309	0.0,213
$CO_2$	0.000	0.
$O_2$	0.136	0.0,213
CO	0.125	0.0,172
$H_2$	2.300	0.0,227
$N_2$	0.0542	0.0,725
	2.9242	

第 4 表 B

試料重量 97.0311g

ガスの種類	ガス容積 (常温 1 氣壓) cc	重量%
$H_2O$	0.321	0.0,266
$CO_2$	0.035	0.0,704
$O_2$	0.153	0.0,225
CO	0.137	0.0,177
$H_2$	2.361	0.0,219
$N_2$	0.0575	0.0,741
	3.0645	

第 5 表 A

試料重量 18.1856g

$H_2O$	0.03082	0.0,136
$CO_2$	0.00497	0.0,537
$O_2$	0.1055 <sup>8</sup>	0.0,829
$H_2$	0.2830 <sup>3</sup>	0.0,140
CO	0.1565 <sup>9</sup>	0.0,107 <sup>6</sup>
$N_2$	0.00995	0.0,684
	0.5909 <sup>4</sup>	

第 5 表 B

試料重量 18.6256g

$H_2O$	0.0314 <sup>9</sup>	0.0,134
$CO_2$	0.0051	0.0,538
$O_2$	0.1099 <sup>9</sup>	0.0,842
$H_2$	0.2805	0.0,135 <sup>5</sup>
CO	0.1725	0.0,115 <sup>7</sup>
$N_2$	0.0103 <sup>5</sup>	0.0,69 <sup>5</sup>
	0.6098 <sup>8</sup>	

以上の結果から同一調製法によつて得た試料は略同一な結果を示して居るに反し試料を小試片に削る事により含有ガス特に水素が減少する事が知られる。従て鋼中のガスの分析に於ては最も重大な役目をするものは試料の調製法であるため、此れは本分析法の如く極めて正確度の高い分析法に對しては甚だ致命的な事實になるが故に此の點も今後の研究により解決すべきである。

本研究に際し甚大なる援助をうけた日本學術振興會第 19 小委員會に感謝し且つ本研究に際し終始御鞭撻を賜つた同委員長長國一博士に深厚なる謝意を表す。

北海道帝國大學金屬化學研究室