

真空熔融法によるガス分析用真空爐の改良

(昭和 20 年 4 月日本鐵鋼協會講演大會講演)

原 五 六*

IMPROVED VACUUM FURNACE FOR THE ANALYSIS OF GASES WITH VACUUM FUSION METHOD.

Goroku Hara

Synopsis:— Spiral carbon vacuum furnace have been completed, which will satisfy most of the conditions required as such in the vacuum fusion, one of the methods of gas analysis in steel. 2000° Cent., could be attained in it with the power of 2.4 K. W.

The following are investigated with this vacuum furnace:

1. The effects on measured values of various elements, which evaporating in the oxygen analysis of test pieces and adhering to the inner walls of receptacles.
2. The results of analyses of various kinds of graphite crucibles.
3. The rate of deoxidation due to temperatures of each oxide and test pieces containing the oxide, to determine the adaptability of the fractional vacuum extraction method.
4. The manufacture of rapid analysis apparatus to complete the analysis within 40 minutes after preparing samples from molten steel, which has proved possible.

I 緒 論

鋼の溶解精錬に際しては熔鋼中の酸素は最も重要な役割を果すものであるから溶解法を研究進歩さす爲には是非とも鋼中の酸素量が正確に定量されなければならない。鋼中の酸素定量方法には種々の方法があるが現在全酸素量を知るのに各種鋼材に亘つて最も早く正確であると云はれて居る方法は真空熔融法である。

II 文 献

然るに真空熔融法の生命とも云ふべき高温真空爐に於て未だ完全と考へられるものがない。故矢島工學士は此の方法を研究し、高周波爐より炭素螺旋爐に改良し本會々誌に報告されて居る。現在迄に文獻に表はれておる真空爐を分類すると次の如き型に分けられる。

真空爐	高周波爐	支持型 ¹⁾ (黒鉛ルツボを爐の底部より支へる)
		吊下型 ²⁾ (黒鉛ルツボを爐の上) (部より吊り下げる)
炭素螺旋爐	支持型 ³⁾ 又は据置型	
	吊下型 ⁴⁾	

容器には硝子製、石英製及び金屬製がある。而して分析温度は何れも 1700°C 以下であるが、鋼中の酸化物にはかかる温度にては炭素による還元不充分と考へ

られるものもあつて 1800°C~2000°C の高温を必要とするものがある。排氣時には 2000°C 以上に上げて居る真空爐も文獻に認められるが、斯る温度にては真空度が悪く分析出来ないから分析温度は 1700°C 以下で行なつて居るのである。

III 真空爐の實用的諸條件

真空熔融法は炭素ルツボ中で鐵鋼試料を熔融して鋼中の酸化物を炭素により還元し CO ガスとして又 H₂, N₂ も同時に抽出測定するのであるから其の實用的に必要とする諸條件を挙げれば次の事項がある。

1. ルツボは高温にて温度の調節自由なる事
2. 排氣時間はなるべく短く高真空にて空試験値の小なる事
3. 一回に多数の試料が分析出来る事
4. 使用ルツボの取換が簡単である事
5. 爐壁はあまり温度が上らず洗滌が簡単に行へる事
6. 爐體は多少の振動にも故障が起らず高温長時間使用の永續性がある事
7. 迅速分析が可能なる事
8. 電力は出来る限り小なる事
9. 出来得れば分析装置臺に對し真空爐 2 個又は 3 個並列に装置し真空コックと電氣とを切換へる事

* 日本特殊鋼株式会社

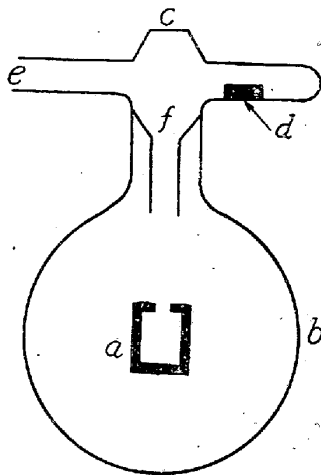
により何れの爐にても分析出来る事

以上の諸条件が満足されれば一般の化學分析と同様に各種鋼材に亘つて多數のガス分析を爲し得る能力を得る事が出来る。然し真空爐を高温にすれば、爐中よりガスが発生し真空度が悪くなるのであつて其の原因には矢島氏が述べて居る如く次の諸原因がある。

1. 容器壁及び爐體の吸着ガスの放出
2. 化學反應によるガスの放出
3. 構造上外壁の加熱によるガスの侵入
4. 僅少の温度上昇の爲のグリース及びゴム等よりのガスの發生

かくの如きガス發生原因を除けば真空爐は高温とする事が出来るのであつて此の爲の理想的真空爐の型を示せば第1圖の如くである。

第1圖



- a: 黒鉛ルツボ (高温)
- b: 容器 (常温)
- c: 視窓
- d: 試料
- e: ガス抽出口
- f: 漏斗

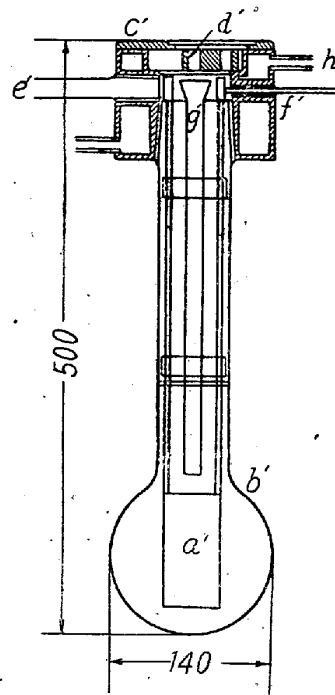
第1圖の要求點は高温體と容器との間に中間温度の物質がない事である。然し斯様な爐は製作不可能でルツボは下より支へるか上より吊さねばならない。高周波加熱ならば容器を圓筒型として外部にコイルを捲かねばならず炭素螺旋加熱ならば電極を外部より挿入しなければならない。更に輻射を防ぐ必要があり、容器壁は或程度の温度となる。故にかゝる理想的真空爐は製作出来ないが、此れに近い爐を作り高温に於けるガス發生原因を出来る限り少くすれば高真空を得るのである。斯くの如き觀點より見るに、下より支持する型より、上より吊下げる型の方が優良と考へられるのである。

IV 新改良真空爐

矢島氏が先に報告せる炭素螺旋爐では分析温度1700°C迄は充分であつたが、著者は更に高温度を必要とする酸化物をも定量する目的で2000°C迄の温度範圍で自由に分析出来る真空爐を製作した。此れは透明石英製吊下型炭素螺旋爐であつて、以下此れに就て報告する。

1. 真空容器の改良 改良真空爐を第2圖に示す。

第2圖

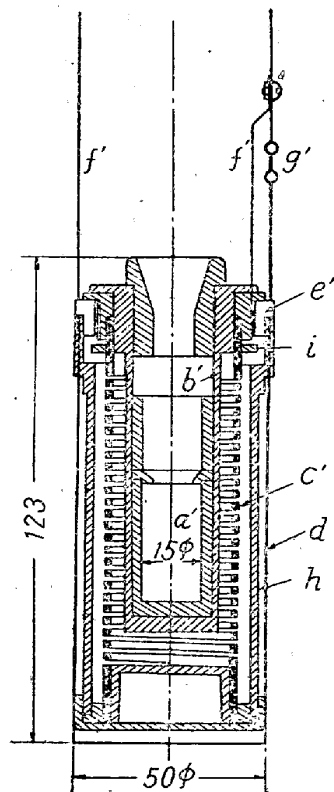


- a: 爐體
- b: 透明石英製容器
- c: 不銹鋼製頭部
- d: 廻轉式試料投入部
- e: ガス抽出口
- f: 電極
- g: 漏斗
- h: 冷却水

容器は送風器にて空冷し又グリースのあるすり合せ部分は全部頭部に集め、此の部分の水冷却とする事によりグリースよりのガス發生を防いだ。試料は磁石により回轉して投入する。容器は頭部より拔取り洗滌するのであるが、石英製なる爲或程度の温度上昇を許し小さくせる爲洗滌が簡単に行なへる利點がある。

第3圖

2. 爐體の改良 改良爐體を第3圖に示す。



- a: 黒鉛ルツボ
- b: 黒鉛製ルツボ入
- c: 炭素螺旋
- d: Mo板
- e: 石英碍子
- f: Mo帯
- g: 石英絶縁體
- h: 黒鉛圓筒
- i: 黒鉛リング

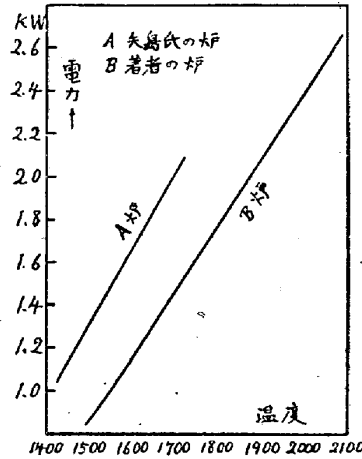
前述條件8の電力は出来る限り少である事なる條件は重要な事項であつて此の爐體に入る電力の大小に依り爐の良否が判別されると云ひ得る程である。一般に1700°を得るのに高周波爐は4~7KW 据置型炭素螺旋爐は6~10KW (100V, 60A)の電力を要するのである。矢島氏が先に製作せる炭素螺旋式真空爐は2KW (100V 20A)にて1700°を得ると云ふ優良爐體であるが、著者は更に高温を得る爲に圖の如き爐體を製作した。改良の要點は高温の爲 Mo 板 d が結晶硬化して圓形が歪み炭素螺旋と接觸しない様に、黒鉛圓筒を作り完全密封として輻射を防いで高温を得易くし又 i なる黒鉛リングを作り、内部輻射が碍子 e 及び上部の Mo 帯と黒鉛との接觸部に直接當らない様にした點、及び炭素螺旋を細くして抵抗を大とし電流を下げた點にある。

此の爐體を前記容器に装置し最高 2100°を得た電力—温度曲線は第4圖に示す如くで1.5KW (97V, 15A)にて1700° 2.4KW (125V, 19A)にて2000°を得た。又1850°に於ける排氣曲線を求むれば第5圖の如くなり約2~3時間にて 5×10^{-5} mmHg以下の真空度となり、空試験値は全ガス 0.08cc/30分 CO=0.02cc/30分程度となる。

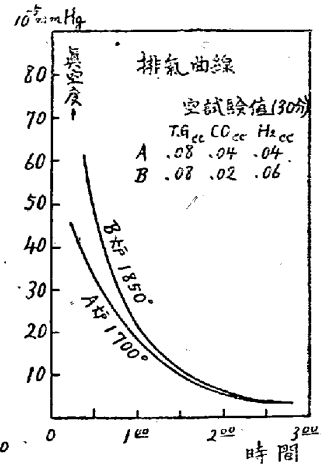
V 蒸發物の影響

真空熔融法による鋼中のガス定量に際しては鋼中に含有せる諸元素が高温高真空の爲蒸發して容器壁に附着し此れが更に出て来るガスを活性的に吸着し測定値に影響を及ぼすから或種の元素を多量に含有せる鋼に

第4圖



第5圖



は、本分析方法は使用出来ないのではないかと云ふ事が多くの研究者に考へられて居る。矢島氏もMn, Siの影響を前報告に示して居る。然らば實際の工業用鋼中特別な元素を多量に含有せる鋼の本方法に依る分析結果は如何であるかを實驗した。

1. 同一ルツボに依る同種試料の分析値の差異

標準試験材として第1表の如き炭素鋼2種及特種な元素を多量に含有せる鋼5種を選び同一ルツボにて同種試料5個炭素鋼一個を装入し1850°にて連続に分析した。結果は第2表に示す。但し使用せる試料は7mm φ×15mmの圓筒状のものである。

即ち酸素量は全部同様に測定され6個目に比較の爲挿入せる試料A3の値も殆んど一致して居る。故に前の試料の蒸發物が、後の試料の値に影響する恐れはない。

第 1 表

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Al	特=高い元素
A1	.07	.07	.09	.013	.022						—
A3	.38	.27	.41	.014	.039						—
SM	.38	1.20	.96	.010	.023	.40	.93	.09			Si, Mn
KW	.20	.32	.90	.022	.020	2.18	2.17	.05	.71		Mn
CK	.44	.47	.60	.020	.025	.47	1.42	.05		1.13	Al
SC	.43	1.60	.47	.019	.019		10.79		.71		Si, Cr
ST	.23	.54	.27	.019	.023	.67	12.52				Cr

第 2 表

鋼種 分析順	A 1		A 3		SM		KW		CK		SC		ST	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
1	.0040	.0073	.0050	.0074	.0034	.0063	.0104	.0118	.0039	.0030	.0030	.0308	.0049	.0504
2	.0037	.0073	.0048	.0081	.0020	.0067	.0103	.0113	.0036	.0029	.0034	.0326	.0052	.0495
3	.0041	.0075	.0051	.0075	.0020	.0040	.0103	.0114	.0036	.0024	.0035	.0307	.0051	.0479
4	.0038	.0070	.0047	.0073	.0023	.0039	.0105	.0113	.0035	.0025	.0032	.0310	.0051	.0500
5	.0042	.0077	.0052	.0078	.0030	.0056	.0113	.0137	.0044	.0029	.0035	.0289	.0054	.0451
6(A3)					.0047	.0093	.0050	.0076	.0049	.0064	.0052	.0126	.0048	.0145

第 3 表

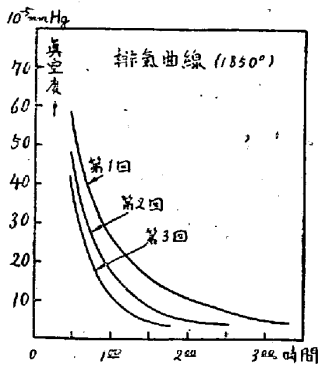
	A I		A 3		SM		KW		SC		ST	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
第 1 回	·0036	·0065	·0053	·0078	·0030	·0051	·0105	·0117	·0031	·0297	·0052	·0517
第 2 回	·0040	·0070	·0050	·0075	·0032	·0062	·0102	·0109	·0028	·0318	·0056	·0503
第 3 回	·0035	·0063	·0049	·0074	·0029	·0060	·0111	·0113	·0035	·0329	·0048	·0495

窒素に就ては低値のものは全部同様に測定されたが SC, ST の如き高 Cr 鋼では窒素量が高く 5 個目試料に於て低く測定され 6 個目の A3 試料に於て高い値を示した。併し此れは蒸發物の影響とは考へられない。

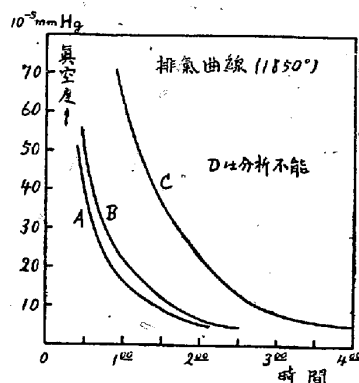
2. 容器壁の洗滌後真空爐使用回数の影響

容器を洗滌せる後第 1 回の實驗即ち試料 6 個~7 個の分析後ルツボの取換を行ふが、此の第 1 回の實驗後容器壁には相當の蒸發物が附着して剥落する程度となる。此の現象は高溫度程甚だしい。次に洗滌せずにルツボのみを取換第 2 回の實驗及第 3 回の實驗を行ふ場合真空度及び分析値に関する影響の有無を調べた。結果は第 6 圖、第 3 表に示す。

第 6 圖



第 7 圖



即ち排氣曲線は第 2 回、第 3 回と逐次良好となり此の場合の試料の分析値も殆んど變化ない、故に前回の蒸發物が容器に相當附着してゐても次回の分析値には何等影響を及ぼさない事が知れる。併し 3 回分析後は蒸發物は非常に多くなり剥落物も底部に溜り内部も見えなくなり、電氣的絶縁は悪くなる爲、現在では 3 回試料 20 個程度の分析後酸にて洗滌する事にしてゐる。

VI 黒鉛ルツボの品種に就て

黒鉛ルツボには Acheson 製黒鉛が一般に使はれて居るが此れは消耗品であるから、容易に入手出来る黒鉛にて分析を行ふ事が望ましい。依つて第 4 表の如き灰分を有する 4 種類の黒鉛ルツボを製作し試験した。

第 7 圖は 1850° に於ける排氣曲線を示す。A と B とは殆ど差が無く D は溫度上昇のみにて爐壁に多量の附着物を生じ全然使用不可能であつた。各ルツボに依る

第 4 表

	全灰分 %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	CaO %	MnO %	摘 要
A	·46	80·6					アチソン製 電極屑人造黒鉛 電極屑天然黒鉛 外國製品
B	·84			90·			
C	12·7	10·9	36·3	41·9	4·2	tr	
D	30·5	tr	73·1	5·5	18·1	2·5	

第 5 表

	A 3		KW		SC		ST	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
A	·0053	·0078	·0105	·0117	·0031	·0297	·0052	·0517
B	·0051	·0073	·0112	·0115	·0026	·0339	·0061	·0493
C	·0034	·0101	·0070	·0138	·0028	·0277	·0056	·0476

分析結果は第 5 表に示す。A, B は良く一致し C では酸素量が低い。故に黒鉛ルツボは灰分の成可く少ない良質黒鉛ならば電極屑の如き粗い質のものでも充分使用し得る事が知れた。

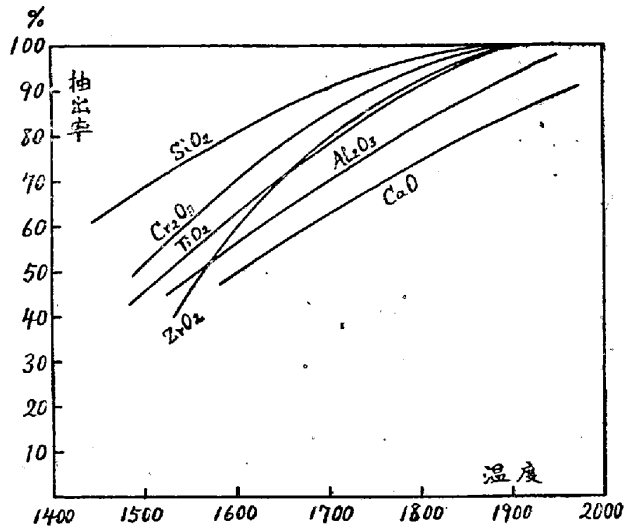
VII 酸化物の溫度による還元率

本真空爐に依れば電壓調節のみにて 2000°C 迄の溫度範圍に於て自由に一定溫度が保持出来るから各種金屬の酸化物 SiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, CaO の少量をカプセルに入れ各溫度に於ける還元率を測定した。實驗は少量の酸化物を純鐵製のカプセルに入れ一定溫度にて 30 分間抽出し、定量せられたる酸素量よりカプセルの酸素量を差引いて還元量を求めた。第 8 圖は其の結果であつて還元量の計算値に對する百分率が示されて居る。即ち SiO₂ は 1900°, Cr₂O₃, TiO₂, ZrO₂ は 1950°, Al₂O₃ は 2000° にて 100% 抽出となつた。又 CaO は 2000° にて 90% の抽出率を得た。

VIII 實試料の分別抽出法

分別抽出法とは鋼中の酸素は Fe, Mn, Si, Al 等の酸化物及び此等の結合物として存在し、此等酸化物は炭素との反應溫度を異にする爲一定溫度にて還元し發生する CO を分別的に分けて抽出し、各酸化物を別々に定量せんとする抽出法である。しかるに前實驗に於て各酸化物粉は夫々別々の溫度にて分別還元する事は困難なる事が知れるも、實試料に就ては如何になるか

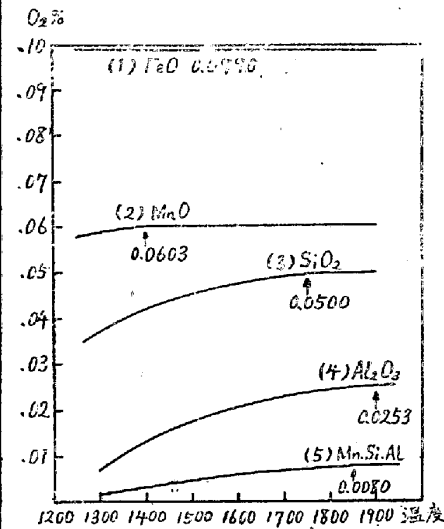
第 8 圖



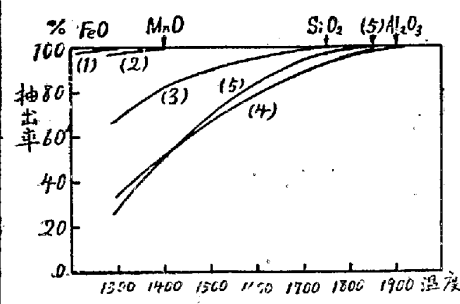
を實驗した。

試料として 3K 高周波爐にて電解鐵を熔解し、次の如く脱酸した。即ち(1)は何等の脱酸剤を加へず鑄込んだものであり(2)(3)(4)は夫々0.7%Mn, 0.5%Si, 及び0.2%Alを加へて脱酸し(5)は0.4%Mn, 0.3%Si, 0.1%Alを逐次爐内に加へて脱酸後鑄込んだものである。以上の鋼塊を10mmφ鍛伸7mmφ×15mmに切削し試料を作り各温度にて30分間抽出分析したる結果を第9圖に示し飽和値を100%として抽出率温度曲線を書けば第10圖の如くなる。

第 9 圖



第 10 圖



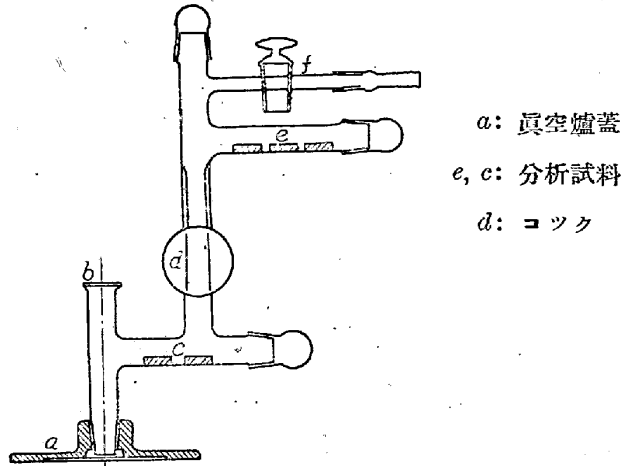
即ち試料(1)はFeO, (2)はMnO, (3)はSiO₂, (4)はAl₂O₃が大部分であると考へられるが(1)は鐵が炭素との共晶温度にて熔解すると直ちに100%還元抽出され更に温度を上げてても變化しない。(2)は1400°, (3)は1750°, (4)は1900°, (5)は1850°にて抽出量100%となる。此の結果より或鋼の酸素量を分析する場合各酸化物量の大小の目安は附くも温度による明確なる分別は困難であると

云へる。

IX 熔調試料の迅速分析法

製鋼作業中に他の化學成分と同様に、熔鋼中の酸素量を知つて作業を進めて行ける事が望ましい。此の爲に迅速分析法の出来る装置を製作した。即ち第11圖の如き部分を製作し、真空爐の頭部に装置した。

第 11 圖



- a: 真空爐蓋
- e, c: 分析試料
- d: コック

操作は先づコックdを閉じて真空爐を高温排氣し分析が出来る程度の真空度として置く。熔鋼試料を7mmφ×90mmに採取直ちにグラインダー、切斷、研磨、洗滌、秤量してe部に装入fより真空に引きe部が爐中と同一の真空度となつた後dを開きeよりcに試料を投下せしめ更にeを爐中に投下せしめて分析する。此の際試料はdコックを通過するのであるが、試料にはグリースが絶対に附着せざる如くdは製作してある。試料採取より分析終了迄約40分を要し其の内譯は次の如くである。

グラインダー 切斷ペーパー	洗滌 秤量	装入 真空	投入 抽出	分析 計算	豫備	合計
5分	5分	5分	15分	5分	5分	40分

X 總 括

(1) 眞空熔融法によるガス分析用眞空爐に必要な實用的諸條件を擧げ、ほぼ満足せる炭素螺旋式高温眞空爐を製作し、電力2.4KWにて2000°を得、且つ此の温度にて充分精密分析に耐へ得る眞空度を得た。

(2) 工業用鋼の分析の際に於ける蒸發物の影響を調べ蒸發物に依る酸素定量値への影響は殆んど無い事を知つた。

(3) 黒鉛ルツボは灰分1%以下なれば本方法のルツボとして使用し得る。

(4) 各酸化物及び5種の鋼試料によつて各温度に於ける還元抽出率を測定した結果分別抽出法により各酸

化物の定量は困難である事を知つた。

(5) 熔鋼採取より40分間にて酸素量を知り得る迅速分析装置を完成した。(昭. 23. 9月寄稿)

文 献

- 1) H. Diergarten Arch, Eisenh. 3 (1929/30) 577.
H. C. Vacher, Lowis Jordan Bur, Stand. J. Res. 7 (1931) 375/399.
L. Reeve Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Iron Steel Div. 113 (1934) 82/110.
N. Hamilton Tran. Am. Inst. Min. Met. E. Iron Steel Div. 113 (1934) 111/125.
W. W. Stevenson, G. E. Speight Iron Steel Inst. Special Rep. 16 (1937) 65/81.
H. A. Sloman Iron and Steel Inst. Special Rep. 16 (1937) 82/100.

- G. T. Motok Trans. Am. Soc. Metal. 25 (1937) 466/489.
- 2) 矢島 鐵と鋼 24 (1938) 947/54.
- 3) H. Diergarten Aach. Eisenh. 2 (1928/29) 813/828.
W. Eilender, H. Diergarten Arch. Eisenh. 4 (1930/31) 587/591.
O. Meyer, R. J. Castro Arch. Eisenh. 6 (1932/33) 189/192.
R. T. Castro, A. Portevine Arch Eisenh. 9 (1935/36) 555/562.
T. Raine, T. B. Vickers Iron and Steel Inst Special Rep. 16 (1937) 100/108.
Y. Swatow, F. Willems Arch Eisenh. (1939/1940).
大中, 瀬田 鐵と鋼 27 (1941) 779/785.
- 4) 矢島 鐵と鋼 30 (1944) 34/38.

丸善 發行書

東京・中央区日本橋
江戸橋二の九

學振 第19小委員會長 工博 俵 國 一 編

鐵鋼迅速分析法

A 5 判 150 頁 150 圓 千 35 圓

熔鋼及熔滓の迅速分析法を研究し來つた第19小委第1分科會に於て現に施行しつつある各分析方法を調査研究し、最も迅速且正確な方法を纏めたもの。再版まで重ねた鐵及鋼並に鋼滓分析法に更に31項を加へ64事項とした大増補改訂版である。

金 屬 の 磨 耗

學振 第6小委員會長 工博 朝倉 希 一 編 B5 判 230 頁 300 圓 千 35 圓

金屬の磨耗現象全般を研究せる本邦嚆矢の文献——朝倉希一、大越諄、齋藤省三、鈴木益廣、西原利夫、原乙未生、眞島正市、山口秀夫、飯高一郎、柿瀬四郎諸氏始め、學界又國鐵製鋼會社の諸權威が討論詳查の結果を發表せるもの。

金屬材料及其加工法

京大名譽教授 工博 齊藤 大吉 著 金屬 篇

A 5 判 380 頁 380 圓 千 35 圓

金屬學の泰斗齋藤博士の名著。現今各種工業に用いられる凡ゆる金屬の學理と實際を窮す所なく述べたもの。金屬發見の歴史、最新製鍊法、性質及用途、價格の變遷等各方面に及ぶ。