

も十分に焼は入っている。

## § VI. 總 括

二三の構造用鋼，工具鋼に就いて2回焼入法及び破面法 (Jernkontret 標準破面と比較す) によるオーステナイト粒度を比較し，参考の爲に滲炭法 (McQuaid 法) による粒度を對比した。

衝撃的に破壊した焼入試片の破面はマルテンサイト組織中に残存するオーステナイト粒界を通るか，或は低炭素でフェライトの現はれる材料ではフェライト析出部を通過する<sup>(6)</sup>。實驗結果を綜括すると，

(i) C 0.33% の Ni-Cr 鋼では破面法の方が2回焼入法よりも粗粒に出る。しかもその傾向は低焼入温度の場合に著しい。

(ii) C 0.37% の Cr-Mo, Si-Mn 鋼及び C 0.97% の高炭素鋼では破面法の方が細粒に出る。

(iii) C 0.73% の高速度鋼では破面法と2回焼入法で現はれる粒度に大差がない。

以上の結果より推論すると，C 0.3% に近い炭素量の構造用鋼に於て，殊に焼入温度の低い場合に於て，破面法による粒度は2回焼入法粒度より粗大に現はれる。C 0.4% 又はそれ以上に炭素が増せば，兩法による粒度の喰違は減少する。現場にて，肌焼鋼の焼入破面を以て，粒子の荒らびを判断しているが，上記の理由により，かかる方法にはかなり疑問がある。

(iv) Cr-Mo 鋼に於ては低温 (800-900°C) に於ては

破面法粒度の方が2回焼入法粒度よりも細く，高温 (950°C 以上) では逆轉して破面法粒度の方が粗大に現はれる。難溶炭化物が相當の大きさを有する間は破面の起る核となり，ある程度固溶すると2回焼入法粒度の粒界反應の核にはなるが，破面の起る核にはならないと考へれば，この現象は解釋がつく。

(v) いづれにしても破面法粒度は近似的な値しか與へないが，粒子生長の大體の傾向を之によつて追跡することは出来る。この場合に，C 0.4% 以下の材料には破面法を適用することは出来ない。それは充分焼が入らない點と，フェライト析出量の多いことの二點に依る。理論的に考へると，破面法の與へる粒度は2回焼入法の與へる粒度とは上記 Cr-Mo 鋼の例の如く別の性質のものであるが，一般的傾向としては2回焼入法粒度に近接し滲炭法 (Mc. Quaid 法) 粒度よりも遙かに細粒を示すものと考えられる。(昭・24. 2月寄稿)

## 文 献

- (1) Luerßen: Trans. Amer. S. Steel. T. 17 (1930) 161. 198.
- (2) Schepherd: Iron Age 138 (1936) Oct. 22.
- (3) Viella, Bain: Metal Progress (1936) Sep.
- (4) 前田六郎: 鐵と鋼 25 (1939) 478.
- (5) 野田一六: 電氣製鋼 19 (1943) Nov.
- (6) 飯高一郎: 理論合金學 (岩波・昭. 11年刊) 151.

# 炭素螺旋式真空熔融爐による鋼中の $Al_2O_3$ 及び $Cr_2O_3$ の酸素定量について

(第 36 回日本鐵鋼協會講演大會講演 昭. 23. 11)

大 中 都 四 郎\* 齊 藤 泰 一\*

## ON THE DETERMINATION OF OXYGEN OF $Al_2O_3$ AND $Cr_2O_3$ IN STEEL BY A CARBON SPIRAL VACUUM FURNACE.

Toshiro Onaka & Taiichi Saito

Synopsis:—

There are many cases that steel contains such high melting point oxides as  $Al_2O_3$  or  $Cr_2O_3$ , and to determine exactly the oxygen content in steel, it is necessary to ascertain that oxygen from these oxides is to be satisfactory extracted or not by vacuum fusion method.

However, to ascertain this, it is thought that the extracting temperature have to be rised to

\* 新扶桑金屬工業株式會社製鋼所技術部研究課

their melting point.

So the authors tried to improve a carbon-spiral furnace to be able to rise the degassing temperature to  $2300^{\circ}C$ .

As the results of our improvement, it became possible to examine the extraction of oxygen from above mentioned oxides at their melting point, and besides at previous extracting temperature ( $1600^{\circ}\sim 1700^{\circ}C$ ), it became possible to shorten the degassing time and to decrease the blank value.

But it became clear that, it is impossible to obtain a complete extraction of oxygen from the pure  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  powder by vacuum fusion method.

It seems possible to obtain a complete extraction of oxygen included in steel samples as  $Al_2O_3$ .

### I. 緒 言

さきに大中, 瀬田<sup>1)</sup>は炭素螺旋式真空爐に依る鋼中の酸素定量法の精密度に就て報告しているが, これは純  $Fe_2O_3$  及び純  $SiO_2$  に就ての實驗結果であつて,  $Al_2O_3$   $Cr_2O_3$  の如き高融點の酸化物の酸素抽出に就ては觸れていない。しかし鋼材中にはこれら高融點酸化物が散在している場合が多く, 従つてその酸素抽出の精密度を確めておく必要がある。この高融點酸化物の酸素抽出を行う場合には, 先に大中, 瀬田が行つたものよりも更に高温度に於いて高真空度の得られる真空熔融爐が必要と思われる。

よつて炭素螺旋式真空爐を更に改良することを企て,  $2300^{\circ}C$  に於て脱ガスを行ひ得, しかも實驗温度たる  $2000^{\circ}\pm 50^{\circ}C$  に於ては  $1\times 10^{-4}mm Hg$  程度の真空度

が得られるに至つた。かゝる温度に於て脱ガスを行ひ得るに至つたことは従來の實驗温度 ( $1600^{\circ}\sim 1700^{\circ}C$ ) に比べ著しく脱ガス時間を短縮せしめ, 且つ空試験値を低下せしめるものである。

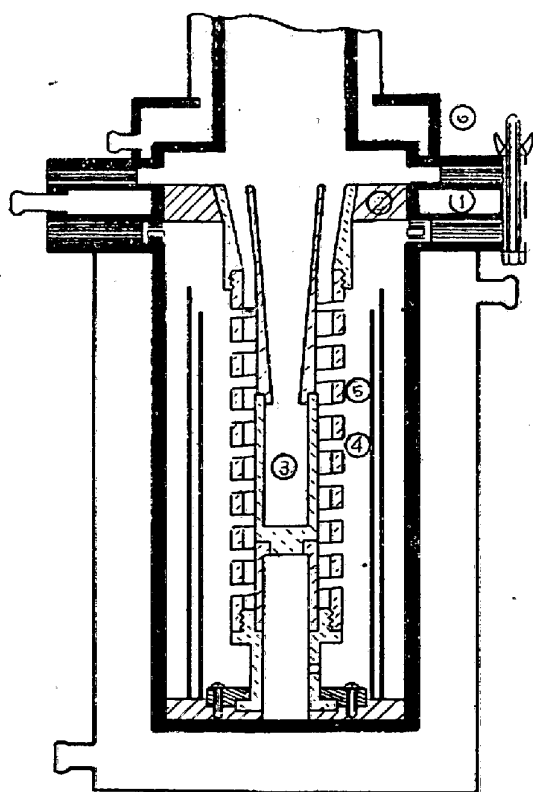
この再改良した炭素螺旋爐を用い,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  の酸素抽出に就て實驗した結果をこゝに報告する次第である。

### II. 炭素螺旋式真空爐の再改良

従來のものより更に高温度高真空を得るために考慮すべきことは次の通りである。

- 1) 上下電端部の接觸, 冷却を完全にする。
- 2) 高温に於ける電導體各部分間の短絡を防止する。
- 3) 熱の輻射による放散を防止する。
- 4) 炭素螺旋の抵抗を大にする。

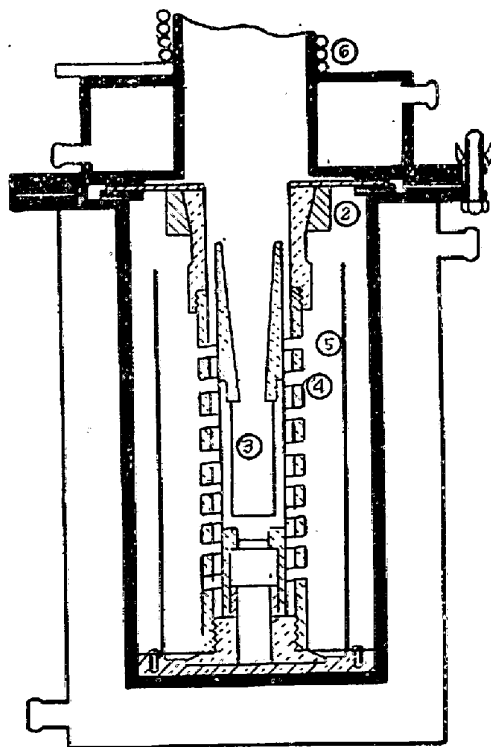
第1圖は炭素螺旋式真空爐の再改良前並びに再改良後



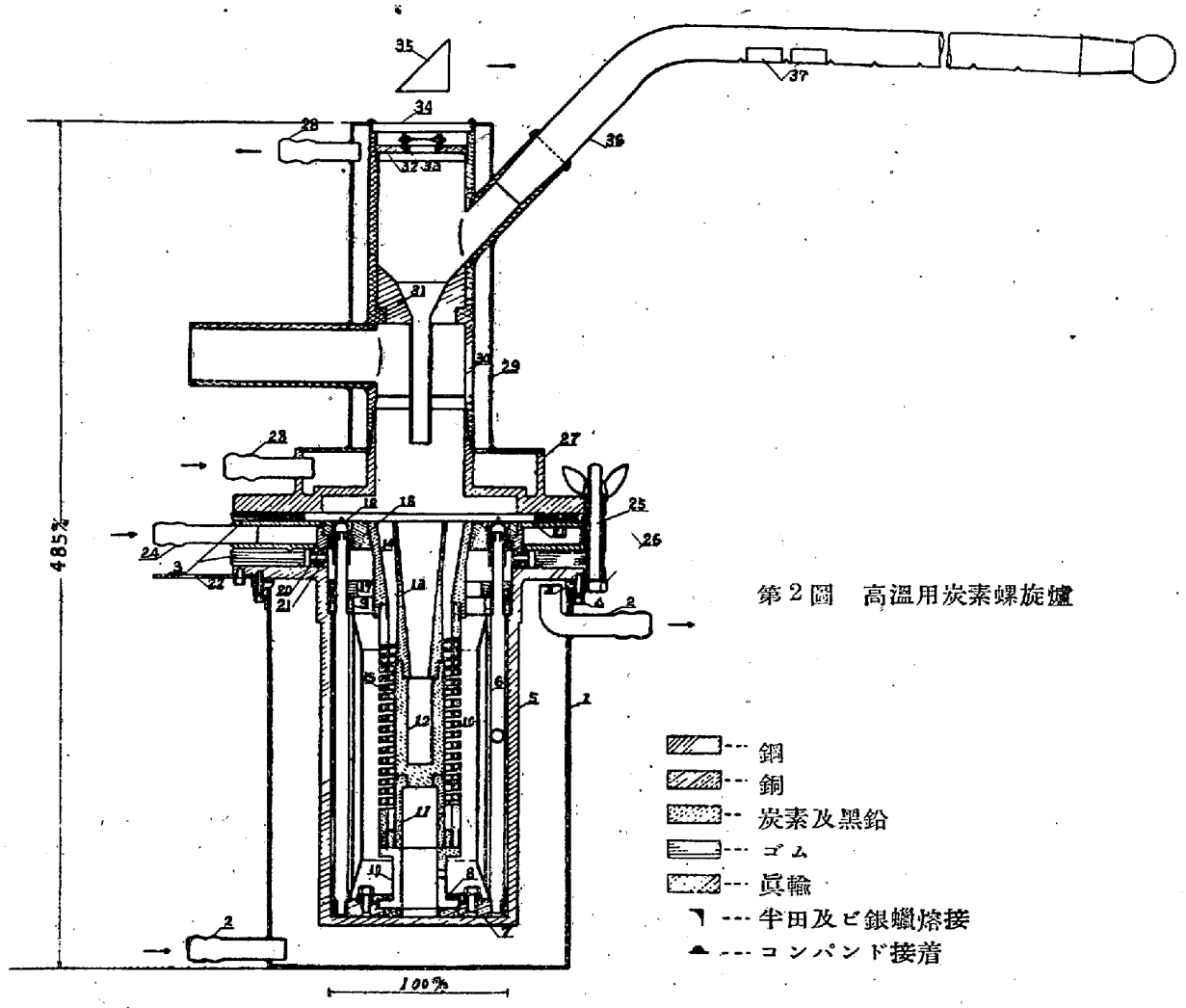
再改良前

- ①…中蓋
- ②…電導環
- ③…坩堝
- ④…炭素螺旋
- ⑤…モリブデン圓筒
- ⑥…上蓋冷却装置

第1圖 再改良前後の装置の比較



再改良後



第2圖 高温用炭素螺旋爐

番 號	名 稱	材 質	備 考
1	爐體冷却外套	銅	
2	冷却水出入口	銅	
3	パツキング	ゴム	
4	爐體外套取付ネジ	銅	
5	爐 體	不銹鋼	内徑 100m/mφ 外徑 112m/m 高サ 206m/m
6	螺旋支持棒ノ柱	耐熱鋼	
7	ノ底	銅	
8	足ノ押へ金	銅	
9	中間環	耐熱鋼	
10	螺旋足	黒鉛	
11	坩堝臺	銅	
12	坩堝	銅	内徑 16m/mφ 高サ 50m/m
13	漏斗	銅	
14	螺旋ノ頭	銅	
15	螺旋	炭素	内徑 36m/mφ 45m/m 高サ 140m/m (螺旋ピッチ 6m/m.15卷)
16	副射防止筒	モリブデン	
17	絶縁環	耐火煉瓦	
18	電導環	銅	
19	絶縁管	石英硝子	

番 號	名 稱	材 質	備 考
20	絶縁環	耐火煉瓦	
21	〃	雲母	
22	變壓器への電端	銅	
23	中蓋	不銹鋼	内徑 104m/mφ 外徑 210m/m 厚サ 16m/m
24	〃 冷却水出入口	銅	
25	締付蝶ネジ	銅	
26	絶縁管	ファイバー	3 個 = 分レル
27	上蓋	不銹鋼	内徑 50m/mφ 外徑 210m/mφ
28	〃 冷却水出入口	銅	
29	〃 外套	銅	
30	爐頭	眞鍮	内徑 50m/mφ 外套 60m/mφ 高サ 187m/m
31	誘導漏斗	不銹鋼	
32	測定窓開閉板	銅	
33	〃 車	〃	
34	溫度測定窓	石英硝子	
35	プリズム	〃	
36	試料装入管	硝子	試料 12ヶ装入シ得ル
37	試料		

の装置の略圖であり、第2圖は再改良後の爐體の詳細圖である。次に上記諸點に重きをおいて改良した主な點を擧げる。

- 1) 上下電端部の接觸，冷却を完全にするためには次の方法によつた。従來の電端部の構造で更に溫度を上げ様とすると接觸冷却が不十分となり電端が熔融する，これを防止するために
  - i) 上部電端に對しては爐體と上蓋との中間に水冷式中蓋を設けて上部電端の銅環を冷却する如くした。(第1圖)
  - ii) 下部電端に對しては従來のものより接觸を十分にするために，銅製端子を強固にして黒鉛端子を爐底に密着する如くした。(第1圖)
- 2) 高温に於ては種々の金屬蒸氣を生じ，これが電導體各部分間の間隙の狭い場所で短絡を起す原因になるので，特に短絡を起し易い爐體と中蓋との間隔を

擴げた。(第1圖)

- 3) 熱の輻射による放散防止には，モリブデン圓筒を二重にした。(第1圖5)
- 4) 炭素螺旋の抵抗を大にするため圓筒素材の肉厚を薄くし，且つ螺旋のピッチを小にしてターンの數を増した。即ち再改良前のターンは 11 であるが再改良後のターンは 16 である。しかし高温になると螺旋間の間隙が狭くなり，しばしば短絡を起す。それを防止するため中蓋によつて電導環，並に炭素螺旋を釣り上げ，この螺旋の間隙を廣くする如くした。(第1圖1)

III. 新装置に依る空試験結果例

第 1~3 表に脱ガス溫度 2200°~2300°C 實驗溫度 2000°±50°C に於ける空試験結果例を示す。

第 1 表 空 試 驗 結 果 例 1

時刻 時分	電 流 Amp	爐内溫度 C°	爐内 壓 mm inHg	全ガス cc	CO cc	時刻 時分	電 流 Amp	爐内溫度 C°	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc
8:20	送 電		$1 \times 10^{-5}$			13:50	57	2040	$21 \times 10^{-5}$		
55	66	2180	$56 \times 10^{-5}$								(冷却 3hr)
9:15	64	2150	$35 \times 10^{-5}$			16:50	再送電				
			←	(冷却 2hr)		17:30	66	2050	$20 \times 10^{-5}$		
11:15	再送電					50	68	2160	$30 \times 10^{-5}$		
30	70	2200	$52 \times 10^{-5}$			55	69	2186	$33 \times 10^{-5}$		
40	57	2040	$20 \times 10^{-5}$			18:00	57	2020	$18 \times 10^{-5}$		
			←	(冷却 2hr)		10	58	2060	$15 \times 10^{-5}$		
13:20	再送電										(ガス 捕集)
40	76	2200	$42 \times 10^{-5}$			25				0.38	0.14

第 2 表 空 試 験 結 果 例 2

時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc	時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc
8:30	送 電		$2 \times 10^{-5}$			13:10	71	2200	$47 \times 10^{-5}$		
9:00	60	2020	$30 \times 10^{-5}$			15	60	2020	$19 \times 10^{-5}$		
15	67	2150	$45 \times 10^{-5}$						←	(冷却 1hr)	
30	74	2280	$92 \times 10^{-5}$			14:15	再送電				
35	69	2220	$75 \times 10^{-5}$			30	65	2010	$19 \times 10^{-5}$		
			← (冷却	2hr 30min)		40	69	2200	$30 \times 10^{-5}$		
12:05	再送電					15:00	61	2050	$22 \times 10^{-5}$		
30	61	2020	$25 \times 10^{-5}$			17:00	61	2060	$17 \times 10^{-5}$		
45	63	2060	$20 \times 10^{-5}$						←	(ガス 捕集)	
13:00	67	2100	$27 \times 10^{-5}$			17:15	61	2060	$17 \times 10^{-5}$	0.48	0.14

第 3 表 空 試 験 結 果 例 3

時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc	時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc
16:00	送 電		$1 \times 10^{-5}$			10:30	58	2060	$12 \times 10^{-5}$		
50	75	2200	$68 \times 10^{-5}$			21:10	58	2050	$12 \times 10^{-5}$		
17:00	75	2200	$8 \times 10^{-5}$						←	(銑鐵 12gr 投入)	
20	75	2200	$38 \times 10^{-5}$			22:10	58	2050	$15 \times 10^{-5}$		
30	53	2040	$13 \times 10^{-5}$			15			←	(ガス 捕集)	
18:10	58	2040	$12 \times 10^{-5}$			30	58	2050	$18 \times 10^{-5}$	0.62	0.11
19:00	58	2030	$12 \times 10^{-5}$								

第 1~3 表より解る如く、10~20mm 間隔で 2200°~2300°C の脱ガスを行行得るに至つた。そして 2000°±50°C で爐内壓 15~18×10<sup>-5</sup>mmHg 空試験値 15mm で CO、0.11~0.14cc となし得た。これを以て高融點酸化物の融

點に於てその酸素抽出を行行得るに至つたのである。

次に第 4~6 表にこの装置による従來の實驗温度 1700°±50°C に於ける空試験結果例を示す。

第 4 表 空 試 験 結 果 例 4

時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc	時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc
17:00	送 電		$1 \times 10^{-5}$			17:47	50	1700	$12 \times 10^{-5}$		
10	79	2180	$36 \times 10^{-4}$						←	(ガス 捕集)	
20	76	2170	$22 \times 10^{-4}$				49	1670	$10.5 \times 10^{-5}$	0.42	0.03
30	77	2180	$19 \times 10^{-4}$			18:00					

第 5 表 空 試 験 結 果 例 5

時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc	時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc
13:10	送 電		$1 \times 10^{-5}$			13:45	48	1630	$11 \times 10^{-5}$		
15	86	2100	$26 \times 10^{-4}$			47	49	1645	$9 \times 10^{-5}$		
20	86	2180	$21 \times 10^{-4}$						←	(ガス 捕集)	
30	86	2200	$17 \times 10^{-4}$			14:02	48	1630	$7 \times 10^{-5}$	0.29	0.025
40	86	2200	$15 \times 10^{-4}$								

第 6 表 空 試 験 結 果 例 6

時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc	時刻 時分	電 流 Amp	爐内温度 °C	爐内 壓 mm in Hg	全ガス cc	CO cc
14:30	送 電		$1 \times 10^{-5}$			15:05	47	1600	$23 \times 10^{-5}$		
35	86	2200	$30 \times 10^{-4}$			10	48	1620	$11 \times 10^{-5}$		
45	86	2210	$27 \times 10^{-4}$						←	(ガス 捕集)	
15:00	86	2210	$24 \times 10^{-4}$			25	48	1620	$9 \times 10^{-5}$	0.41	0.03

第4~6表より解る如く  $2100^{\circ}\sim 2200^{\circ}C$  で脱ガスを  
行くと、従来の実験温度  $1700^{\circ}\pm 50^{\circ}C$  では1時間以内  
で爐内壓  $8\sim 9\times 10^{-3}mmHg$ , 空試験値  $15mn$  で  $0.02$   
 $\sim 0.03$ ,  $CO^{cc}$  とすることが出来た。従来は3時間前後  
を要して空試験値  $0.06\sim 0.07$ ,  $CO^{cc}/15mn$  の程度であ  
つたり。

これを試料としてその酸素を定量し計算値に對する抽出  
率を求めて見た。

実験温度はこれら酸化物の熔融點以上と然らざる温度  
即ち  $2000^{\circ}\pm 50^{\circ}C$  及び  $1700^{\circ}\pm 50^{\circ}C$  の二種に就て行つ  
たのである。

第7表 文献に現はれているものとの比較 (炭素螺旋爐に依るもののみ)

氏名	場所	年代	脱ガス 温度 $^{\circ}C$	脱ガス 時間 hr	脱ガス後 の爐内壓 mm Hg	抽出温 度 $^{\circ}C$	抽出時の 爐内壓 mmHg $\times 10^{-4}$	空試験値		備考
								全捕集	$CO^{cc}$ 15min	
Diergarton	Aacher	1928	1800	2~3	$7\times 10^{-2}$	1450 ~1500	$5\sim 10$ $\times 10^{-4}$	0.2 ~0.4		Arch Eisenh. 2 (1928/29) 813
Castro & Meyer	Aarche	1932	2200	2	$1\times 10^{-3}$	1700	$\times 10^{-4}$	0.015 ~0.02		Arch Eisenh. 6 (1932/1933) 189
Andrew, Raino & Vickers	Scheffield	1935	2100	2~3	$1\times 10^{-3}$	1700		0.02 ~0.05		1935 No. 9.45 Iron & Steel Inst Special Report
Castro & Portevin	Ugine	1936	2100	2~25	$1\times 10^{-3}$	1700 ~1720	$7\sim 10$ $\times 10^{-6}$	0.2 ~0.3	0.02 ~0.05	Arch Eisenh. 9 (1935/36) 555
Raine & Vickers	Scheffield	1937	2050 ~2100	3		1700		0.2 ~0.25	0.02 ~0.05	Iron & Steel Inst Special Report 1937 No. 16 100
Bramley & Raine	Scheffield	1939	2100	3	$1\times 10^{-4}$	1650	$1\times 10^{-5}$	0.26	0.115	Iron & Steel Inst Special Report 1939 No. 25. 87
Newell	Scheffield	1939	2050 ~2100			1650		0.125 ~0.25	0.03 ~0.06	Iron & Steel Inst Special Report 1939 No. 25 97
大中・瀬田	大 阪	1941	2000 ~2100	2.5~3	$5\sim 8$ $\times 10^{-4}$	1550~ 1650	$8\sim 5$ $\times 10^{-5}$	0.15 ~0.25	0.06 ~0.07	鐵と鋼 27年 782
矢 島	東 京	1942	1700	15~2		1700	$4\times 10^{-5}$	0.05	0.02	鐵と鋼 30年 36
大中・齋藤	大 阪	1948	2200 ~2300	2~3	$3\sim 5$ $\times 10^{-4}$	2000	$15\sim 18$ $\times 10^{-5}$	0.4 ~0.6	0.11 ~0.14	
大中・齋藤	大 阪	1948	2100 ~2200	0.5~1	$3\sim 5$ $\times 10^{-4}$	1700	$8\sim 12$ $\times 10^{-5}$	0.2 ~0.35	0.02 ~0.03	

IV. 文献に現われたものとの比較

前項の結果を文献に現われているものと比較して第7  
表に掲げる、空試験値は全部これを  $CO^{cc}/15mn$  に換  
算して擧げた。

V. 純  $Al_2O_3$  及び純  $Cr_2O_3$  の酸素定量

$Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  の酸素抽出に就ての実験は二、三の研  
究者によつて報告されているが酸素の抽出率は一定値を  
示して居らず、しかもその殆ど全部が高周波爐によつて  
行つたものであり、炭素螺旋式真空爐によつたものは餘  
り見當らない。

よつて本実験に於ては新炭素螺旋式真空爐を用い純  
 $Al_2O_3$  及び純  $Cr_2O_3$  粉末の既知量をカプセルに入れ、

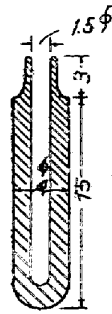
A)  $Al_2O_3$

i) 試料

$Al_2O_3$  は化學用純  $Al_2O_3$  を  
 $KHSO_4$  で熔融し、この水溶液  
を水銀陰極にて電解精製し、オ  
キシンを加えて沈澱を作る、こ  
れを  $1600^{\circ}C$  に 2hr 焼いて用  
いた。

ii) カプセル

寸法は第3圖に示し、これを  
 $1100^{\circ}C$  に於て 24hr 水素還元  
して用いた、成分は下記の如き  
ものである。



第3圖 カプセル寸法  
單位mm

第 8 表  $Al_2O_3$  の 2050°C に於ける酸素の抽出率実験結果

試料 No.	カプセル重量 gr	$Al_2O_3$ 重量 gr	抽出時間分	抽出温度 °C	抽出全CO cc	装置空値CO cc/20分	抽出COcc	N.T.P. CO cc	カプセル定値CO cc	$Al_2O_3$ より抽出せるCOcc	計算値COcc	抽出率 %
1	1.201818	0.004037	60	2050	1.81	0.27	1.00	0.91	0.2788	0.631	2.8069	22.48
2	1.274250	0.004884	60	2050	2.30	0.30	1.40	1.29	0.2956	0.994	3.3940	29.27
3	1.239770	0.004751	40	2050	0.86	0.12	0.62	0.55	0.2876	0.262	3.3030	7.93

第 9 表  $Al_2O_3$  の 1650°~1700°C に於ける酸素の抽出率実験結果

試料 No.	カプセル重量 gr	$Al_2O_3$ 重量 gr	抽出時間分	抽出温度 °C	抽出全CO cc	装置空値CO cc/15分	抽出COcc	N.T.P. CO cc	カプセル定値CO cc	$Al_2O_3$ より抽出せるCO cc	計算値COcc	抽出率 %
1	1.185149	0.004769	45	1650	2.03	0.10	1.72	1.474	0.8047	0.669	3.1456	21.27
2	1.156184	0.003700	45	1660	2.04	0.09	1.77	1.522	0.7850	0.737	2.4400	30.20
3	1.182270	0.005293	45	1700	2.23	0.13	1.89	1.625	0.8030	0.822	3.4910	23.55

成分 C Si Mn P S Cu  
% 0.04 0.03 0.01 0.003 0.021 trace

尙カプセルの空試験値は CO, 0.22~0.23cc/lgr である

iii)  $Al_2O_3$  の酸素抽出率

上記カプセルに  $Al_2O_3$  粉末を入れ微量天秤で 0.01mgr 迄正確に秤量したものをを用いた。

第 8 表に 2000°±50°C に於ける実験結果を示し第 9

表に 1700°C に於ける実験結果を示す。何れの場合に於ても純  $Al_2O_3$  の酸素抽出率は 20~30% の低値を示している。

iv) 文献に現はれているものとの比較

$Al_2O_3$  の酸素抽出率を文献に現はれているものと比較して第 10 表に示す。但し文献に現はれているものは總て高周波爐による実験値である。

第 10 表 文献に現はれたる  $Al_2O_3$  の酸素の抽出率との比較 (高周波爐によるもののみ)

氏名	場所	年代	脱ガス温度 (°C)	抽出温度 (°C)	抽出時の爐内圧 (mmHg)	$Al_2O_3$ 重量 (gr)	抽出時間 (min)	抽出率 (%)	備考
Hessenbruch & Oberhoffer	Aachen	1928		1500		0.0050		87.5	錫を加ふ。Arch. Eisenh. 1 (1927/28) 583
Thanheiser & Müller	Düsseldorf	1929		1450 ~1500	15 $\times 10^{-3}$	0.014 ~0.024	60 ~75	12 ~26	Mitt. K. W. I. Eisenf. 11 (1929) 87
Diergarten	Aachen	1930		1500 ~1550	1~2 $\times 10^{-3}$	0.01 ~0.024	60	70 ~90	錫を加ふ。Arch. Eisenh. 3 (1929/30) 577
Bardenheuer & Schneider	Düsseldorf	1931		1500 ~1700		0.016	35 ~75	50 ~90	錫箔に試料を包み投入。Mitt. K.W.I.Eisenf. 13(1931)215
Ziegler	Pittsburgh	1932		1600 ~1750			15	91 ~92	10~20% の黒鉛粉末を使用。Trans. Amer. Electrochem. Soc. 62 (1932) 109
"	"	"		"			"	1~8	黒鉛粉末を使用せず。"
矢島	東京	1935	1700	1700	5~8 $\times 10^{-5}$	0.0025 ~0.0036		47.5 ~55	1700° 中に投入。鐵と鋼 24 (昭 13) 947
"	"	"	"	"	"	0.002 ~0.0038		70 ~90	温度を下げて試料投入。"
大中・齋藤	大阪	1948	2200 ~2300	2000	15~18 $\times 10^{-5}$	0.004 ~0.005	60	20 ~30	炭素螺旋爐使用。
"	"	"	2100 ~2200	1700	8~10 $\times 10^{-5}$	0.0037 ~0.0052	45	20 ~30	" "

第 10 表に現わされた値は非常にばらついていて何れも完全に抽出出来たものはない、著者による値も非常に低い抽出率を示している。この原因を考察すると、先づ第一に  $Al_2O_3$  の炭素による還元は非常に困難である。第二に  $Al_2O_3$  は高温になるに従つて蒸気圧も高くなる。E. Birnbrauer<sup>2)</sup> は真空中に於ては  $1700^\circ C$  にて蒸發を開始すると言つている。

本實驗に於ても  $1700^\circ C$  の場合には實驗終了後坩堝内の鐵表面に未熔解の  $Al_2O_3$  小塊が残存していることが認められた。これは N. A. Ziegler<sup>3)</sup> も認めている。熔融温度迄實驗温度を上昇して酸素を抽出すると未熔解の殘滓は認められない。しかし  $Al_2O_3$  の蒸發が起り上記の如き結果に了つたものである。 $Al_2O_3$  の蒸気圧は O. Ruff & P. Schmid<sup>4)</sup> によれば下記の如きものである。

温度 $^\circ C$	1830	1840	1930	2018	2070	2125
$Al_2O_3$ 蒸気圧 mm	7	11	104	230	300	750

即ち純  $Al_2O_3$  の真空熔融爐法による酸素抽出は不可能と云うことになる。

### B) $Cr_2O_3$

#### i) 試料

$Cr_2O_3$  は Kahlbaumur analyse の  $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  を用いて  $Cr(OH)_3$  を精製し、これを 2hr 赤熱して  $Cr_2O_3$  にしたものをを用いた。

#### ii) カプセル

寸法並びに成分は  $Al_2O_3$  の場合と同じものである。

#### iii) $Cr_2O_3$ の酸素抽出率

第 11 表に  $1950^\circ C$  に於ける實驗結果を示し、第 12 表に  $1700^\circ C$  に於ける實驗結果を示す。

第 11 表  $Cr_2O_3$  の  $1950^\circ C$  に於ける酸素の抽出率實驗結果

試料 No.	カプセル重量 (gr)	$Cr_2O_3$ 重量 (gr)	抽出時間 (分)	抽出温度 ( $^\circ C$ )	抽出全 CO (cc)	装置空値 CO (cc/20 分)	抽出 CO (cc)	N.T.P. CO (cc)	カプセル空値 CO (cc)	$Cr_2O_3$ より抽出せる CO (cc)	計算値 CO (cc)	抽出率 (%)
1	1.27752	0.01837	60	1950	2.92	0.21	2.71	1.95	0.28	1.67	5.912	25.65
2	1.22261	0.00710	60	1950	2.53	0.24	1.81	1.55	0.27	1.27	3.141	40.54
3	1.23671	0.00571	60	1950	2.80	0.24	2.08	1.77	0.27	1.50	2.559	58.61

第 12 表  $Cr_2O_3$  の  $1600^\circ \sim 1700^\circ C$  に於ける酸素の抽出率實驗結果

試料 No.	カプセル重量 (gr)	$Cr_2O_3$ 重量 (gr)	抽出時間 (分)	抽出温度 ( $^\circ C$ )	抽出全 CO (cc)	装置空値 CO (cc/20 分)	抽出 CO (cc)	N.T.P. CO (cc)	カプセル空値 CO (cc)	$Cr_2O_3$ より抽出せる CO (cc)	計算値 CO (cc)	抽出率 (%)
1	1.25606	0.00939	30	1410	3.98	0.035	3.91	3.416	0.295	3.121	4.121	75.7
2	1.13256	0.00443	30	1700	1.18	0.06	1.06	0.928	0.266	0.662	1.960	33.7
3	1.11704	0.00848	30	1620	3.77	0.06	3.65	3.196	0.262	2.933	3.748	78.3
4	1.21385	0.00736	60	1650	3.17	0.055	3.01	2.564	0.285	2.279	3.256	70.0

第 13 表 文献に現はれている  $Cr_2O_3$  の酸素の抽出率との比較 (高周波爐に依るもののみ)

氏名	場所	年代	抽出温度 ( $^\circ C$ )	抽出時爐内圧 (mmHg)	$Cr_2O_3$ 重量 (gr)	抽出時間 (分)	抽出率 (%)	備考
Diergarten	Aachen	1930	1500 ~1540	$1 \sim 2 \times 10^{-3}$	0.0145 ~0.0185	40	92~97	錫を加う。Arch. Eisenh. 3 (1929/30) 577
Bardenheuer & Schneider	Düsseldorf	1931	1400 ~1500	—	0.02	20~30	30~55	粉末試料を用う。Mitt. K. W. I. Eisenf. 13 (1931) 215
"	"	"	"	—	0.0188 ~0.0192	20~30	50~92	焼結試料。炭素棒を用う。Mitt. K. W. I. Eisenf. 13 (1931) 215
大中・齋藤	大阪	1948	1950	$2 \sim 3 \times 10^{-4}$	0.006 ~0.007	60	40~60	炭素螺旋爐使用
"	"	"	1650 ~1706	$1 \sim 2 \times 10^{-4}$	0.0073 ~0.0093	30~60	70~80	



第 14 表 鋼中  $Al_2O_3$  の酸素の抽出率實驗結果

試料 (No.)	重量 (gr)	時間 (分)	抽出温度 ( $^{\circ}C$ )	全 CO (cc)	装置空値 CO (cc/15 分)	抽出 CO (cc)	N. T. P. CO (cc)	O (%)	抽出率 (%)
1	7.5235	75	1700	8.04	0.06	7.74	6.78	0.064	125
2	6.7691	120	1690	8.01	0.07	7.45	6.54	0.069	130
3	6.8933	105	1700	6.88	0.08	6.32	5.56	0.058	115
4	6.7940	105	1700	7.20	0.045	6.885	6.06	0.064	125

第 15 表 文献に現はれた鋼中  $Al_2O_3$  の酸素の抽出率との比較

氏名	場所	年代	抽出温度 ( $^{\circ}C$ )	抽出時間 (分)	抽出率 (%)	備考
Bardenheuer <sup>1)</sup> & Schneider	Düsseldrof	1931	1500~1700	15~45	70~120	電解鐵 (0.066% $O_2$ ) に Al (0.4%) 添加. 高周波爐使用
大中・齋藤	大阪	1948	1700	75~120	115~130	電解鐵に Al 2% 添加. 炭素螺旋爐使用

1) Mitt. K.W. IlEisensch. 13 (1931) 215.

1950 $^{\circ}C$  に於ける場合の酸素抽出率は 40~60% であるが, 1700 $^{\circ}C$  の場合には 70~78% と酸素抽出率はよくなっている. しかし何れの場合にも完全な酸素抽出は行われてない.

#### iv) 文献に現われているものとの比較

これも炭素螺旋爐による實驗値は殆ど見當らないので高周波爐によるそれと比較して第 13 表に示す.

第 13 表によつて解る如く, 本實驗による値は高温に於ける程低値を示している. これは  $Al_2O_3$  と同様  $Cr_2O_3$  の蒸發によるものと考えられる. L. Elsner<sup>5)</sup> は 1500 $^{\circ}C$ ~1600 $^{\circ}C$  で  $Cr_2O_3$  は蒸發することを實驗的に認めている.

即ち  $Cr_2O_3$  も  $Al_2O_3$  の場合同様真空熔融爐に依る酸素抽出は不可能なのである.

## VI. 鋼中 $Al_2O_3$ の酸素定量

P. Bardenheuer<sup>6)</sup> は真空熔融爐に依る純  $Al_2O_3$  の酸素抽出は不可能であるが鋼中に散在する  $Al_2O_3$  及びその化合物の酸素抽出は理論的に可能であると云つている.

よつて鋼中に含有される  $Al_2O_3$  の酸素定量を一定酸素含有試料に就て試み, 得られた酸素抽出率を化學分析による  $Al_2O_3$  定量値と比較してみた.

#### i) 試料

電解鐵をタンマン爐で熔解し Al を 2% 添加して熔鐵中に含有されている酸素を總て  $Al_2O_3$  にしたと見做し得るものを用いた. 試料の寸法は  $6\phi \times 20mm$  であり, 化學成分は下記に示す如きものである.

成分	C	Si	Mn	P	S	$Al_2O_3$	O
%	0.06	0.07	trace	0.007	0.012	0.107	0.0503

#### ii) 鋼中 $Al_2O_3$ の酸素定量結果

鋼中  $Al_2O_3$  の酸素定量結果を第 14 表に示す.

表より明かな如く鋼中  $Al_2O_3$  の酸素の抽出率は何れも 100% 以上になる. これは純  $Al_2O_3$  以外の酸化物<sup>7)</sup> が鋼中に含有されていたためと思われる, 事實  $Al_2O_3$  の化學分析値で電解前の殘渣に就て概算すると略 100% 前後の酸素抽出率が得られる.

#### iii) 文献に現われているものとの比較

鋼中  $Al_2O_3$  の酸素の抽出率を文献に現われているものと比較して第 15 表に示す.

表より明かな如く Bardenheuer & Schneider の結果も本實驗と全く一致することが解り, 鋼中に存在する  $Al_2O_3$  の酸素抽出は可能であると見做し得る.

## VII. 緒言

炭素螺旋式真空爐を更に改良した結果, 坩堝温度を 2200 $^{\circ}C$ ~2300 $^{\circ}C$  迄上げて脱ガスを行い, 實驗温度 2000 $^{\circ}C$  に下げると爐内壓は  $10^{-4}mmHg$  程度になり空試驗値を 0.11~0.14 CO cc/15mn となし得た. 又實驗温度を 1700 $^{\circ}C$  に下げると爐内壓は  $10^{-5}mmHg$  程度となり, 空試驗値は 0.02~0.03 CO cc/15mn となし得た.

この装置を用いて純  $Al_2O_3$ , 純  $Cr_2O_3$  の酸素抽出に對する精密度を確めんとした. 即ち熔融温度 2000 $^{\circ}C$ ~2100 $^{\circ}C$  と 1650 $^{\circ}C$ ~1700 $^{\circ}C$  に於て實驗を行つた. しかし何れも完全抽出は出来なかつた. これは高温に於けるこれら酸化物の蒸氣壓の高いこと及び熔融點の高いことに起因するものである. 即ち純  $Al_2O_3$  純  $Cr_2O_3$  に於ては真空熔融法による酸素の直接抽出は不可能であることが解

つた。

次に鋼中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の酸素の定量を行つた結果、この場合には  $1700^\circ\text{C}$  に於て 100% 抽出可能であることが解つた。(昭 24. 6 月寄稿)

### 文 献

- 1) 大中. 瀬田: 鐵と鋼 27 (1941) 779~785
- 2) E. Birnbläuer: J. W. Mellor Comp. Treat on Inorg & Theoret. Chem: vol 5 P 266: (Zeit. Anorg. Chem. 87 (1914) 129)
- 3) N. A. Ziegler. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 62 (1932) 109
- 4) O. Ruff & P. Schmid: J. W. Mellor Comp.

Treat on Inorg & Theoret. Chem. vol 5 P266  
(Zeit. Anorg. Chem 117. (1923) 172)

- 5) L. Elsner. J. W. Mellor: Comp. Treat. on Inorg & Theoret. Chem vol 11 179 (Die Chemische-Technischen Mitteilungen, Berlin 36, 1858)
- 6) P. Bardenheuer. Mitt. K. W. I. Eisenf 13. (1931) 215
- 7) 鋼中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を化學分析する際、残渣が着色した場合には之を再熔融後電解して不純物を除去し、純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の沈澱を精製して定量値とする。この際不純物は勿論酸化物である。この試料では電解前の残渣は 0.122% であり電解後の純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 0.107% となつた。