

- 2) 堀田秀次: 鐵と鋼, 27 No. 6 (昭 16. 6) 373~404
 3) 堀田秀次: 鐵と鋼, 28 No. 4 (昭 17. 4) 403~443
 4) 堀田秀次: 鐵と鋼, 32 No. 1~3 (昭 21. 1~3) 10~11
 5) 堀田秀次: 鐵と鋼, 33 No. 4~6 (昭 22. 4~6) 21~23
 6) 堀田秀次: 鐵と鋼, 35 No. 2 (昭 24. 2) 49~54
 7) 堀田秀次: 鐵と鋼, 35 No. 5 (昭 24. 5) 9~13
 8) 堀田秀次: 鐵と鋼, 36 No. 8 (昭 25. 8) 21~26
 9) 堀田秀次: 鐵と鋼, 36 No. 11 (昭 25. 11) 34~40
 10) 堀田秀次: 鐵と鋼, 37 No. 1 (昭 26. 1) 34
 12) 堀田秀次: 鐵と鋼, 38 No. 1 (昭 27. 1) 25
 13) 堀田秀次: 鐵と鋼, 38 No. 5 (昭 27. 5) 56~59
 14) W. Oertel and A. Grützner: Die Schnelldreh-
 stable, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1931, p. 55
 15) O. Pattermann: Werkzeugstähle, Kladno, 1937, 352~353
 16) R. Snelling and E. T. Richards: Werkzeugmaschine, 1938, Vol. 42, p. 137~140
 17) T. Z. Prakt: Metallb., 1920, Vol 53, (5) 33~34
 18) W. Lutz; Werkstattstechnik, 1916, Vol. 10 (10) Z. Cle IAV. 1916. Vol. 68, p. 899
 19) N. Czalko; Z. Ver. Deut. Ing, 1919, Vol. 63 p. 166~168
 20) J. M. Highdruczek; Machinery (N.Y.), 1934 Vol. 40, p. 341~342

真空熔融法に依る鋼中のガス成分定量に関する研究 (IV)

(熔鋼中の水素の迅速定量と真空熔融法の製鋼作業への應用に就て)

(昭和 26 年 4 月 本會春期講演會に於て發表, 特許第 194054 號)

澤 繁 樹*

ON THE ANALYSIS OF GAS IN STEEL BY VACUUM FUSION METHOD (IV)

(Rapid Analysis of Hydrogen in Molten Steel by Vacuum Fusion Method and its Application to the Steel Making Practice)

Shigeki Sawa

Synopsis:—

A rapid analytical method for hydrogen in steel was described. The method involved vacuum fusion of the steel sample and subsequent measurement of the thermoconductivity of the extracted gas. By this method, hydrogen and oxygen in molten steel could be analyzed within 17~19 1/2 min including sampling time. Sampling method, amount of hydrogen that escaped from the sample, and comparative study to the standard 800°C vacuum extraction method are described. Applications of the apparatus in practice were also given.

I. 緒 論

高級鎮靜鋼の熔製に當つて爐況を適確に認識し操業に過誤無きを期するには、熔鋼中のガス成分の含有量を知つて適切な操業方針を樹てる必要がある。殊に熔鋼中の水素は酸素と異り C, Mn, Si 等の共存成分や鋼滓の性質から判断することは不可能で、試料の鎮靜狀況より水素の高きに氣付くときは既に手遅れとなることが多いから註¹⁾白點や氣泡等註²⁾缺陷の無い健全な鋼を熔製するには、熔鋼中の水素を速かに定量してその舉動を監視しつ

つ作業を進めることが望ましい。又全チャージの出鋼時の熔鋼中の水素量を測定して置くことは、爾後の鋼塊の

* 日本特殊鋼株式會社研究所

註 1) 小さい鑄型に熔鋼を注ぎその鎮靜狀況より水素含有量の高いことに氣付くのは約 9cc/100g 以上の H₂ を含む場合である。尙注意深く觀察すれば 7~8cc/100g 程度の H₂ を含む熔鋼を見分けることも可能である。

註 2) 規格の Si, Mn を含有する一般の鎮靜鋼種に於て、鋼塊に氣泡偏析を生じたり、鎮靜不良を惹起する主因は水素であつて、酸素はスキムホール以外は殆ど關係しない。

取扱方法を決定する有力な指針を與えるものである。

この目的の爲には學振制定の 800°C 眞空抽出法は分析に約 2hr. を要し變化の激しい製鋼作業に追隨することが出来ない。又眞空熔融法は試料中の水素を迅速に抽出出来るが、装置が複雑高價で操作は一層面倒であり、之を實驗室から現場の分析室に持出して、連日の激しい作業に堪えしめるには、餘程の改良と堅牢化を要する。従つて僅かに G. Derge¹⁾ が之を爐中分析に應用して、眞空熔融法に依つて抽出した全氣體の壓力より試料中の酸素を推定しているに過ぎない。彼の方法は装置の簡易化に成功しているが、電氣爐製鋼の場合の如く酸素の他に水素及び窒素の多量に含まれる熔鋼に適用することは困難である。

著者は前報に記述した改良された眞空熔融装置に依て空値の軽減と分析精度の向上並に分析所要時間の短縮を圖り、且つ現場分析に堪える堅牢性を得た。又抽出氣體中の H_2 の定量に従來廣く用いられた Orsat 装置に代り新たに熱傳導度式水素計を創案完成し、分析所要時間を著しく短縮せしめ且つ所要の精度を得るに至つた。又試料の採取法、調製法等にも検討を加へ、約 1 ケ年に亘る實用試験に依て本装置の有用性を確認した。次で現場用装置として装置の簡略化を圖り、取扱上デリケートな部分を改造し、坩堝の容量を増大して多數の試料の分析を可能ならしめた。其後更に約 1 ケ年の實用試験に依て故障し易き部分を改良し、爐中分析装置として實用段階に入り、取扱方法を 6 ヶ月間教育された 1 人の作業者に依て鋼中の炭素分析程度の氣安さを以て連日爐中分析が行われている。本報告はその概要である。

II. 分析装置の研究

[1] 分析方法の選擇

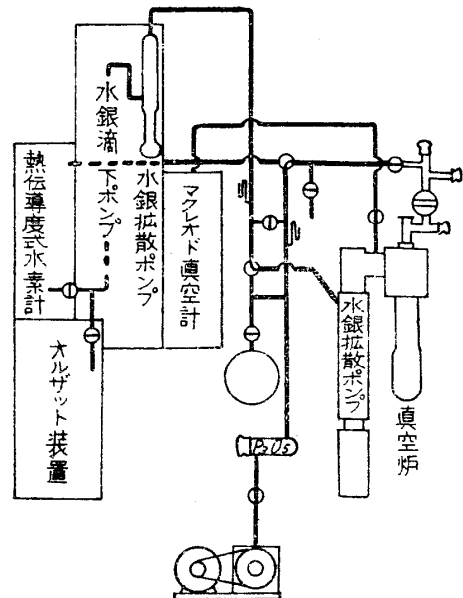
鋼試料中の水素を短時間に完全に抽出するには眞空熔融法が適當である。眞空熔融法に依て抽出された氣體の組成は、試料の黒鉛坩堝中に於ける熔融溫度が充分高ければ CO 、 H_2 及び N_2 の 3 成分より成り、 CO_2 は無視される量である。 CO と N_2 とは密度、屈折度、粘度、熱傳導度等の物理的性質が近似し、 H_2 のそれとは格段の相違があるから、眞空熔融法と物理的ガス分析方法を組合せて試料中の水素含有量を近似的に求めることが可能である。

是等物理的ガス分析方法の内、振動の多い製鋼現場の分析室に於て失敗無く迅速に分析する方法として、熱傳導度法が優れている。又抽出氣體は減壓下で定量するよりも一旦大氣壓下に捕集して定量する方が、熱傳導度装

置の調整に便利であり、測定が簡單となつて時間的に有利であるから、故障の起き易い不利を忍んで水銀滴下ポンプに依る氣體捕集装置を附加した。

[2] 眞空爐及び氣體捕集装置

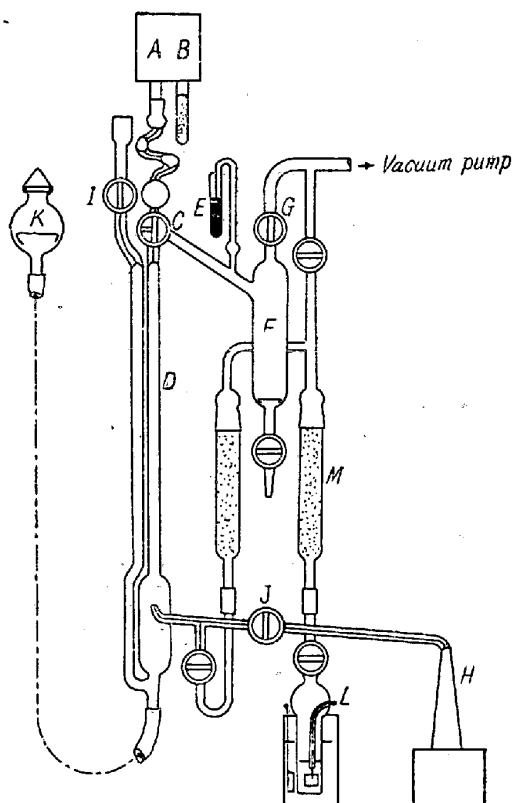
眞空爐は試料装入器、鋼製 4 段式水銀擴散ポンプと共に一體となつて堅固なる鑄鐵製台上に取付けた。前報(第 2 報)に記述したものと同一の装置である。設計の要點は眞空爐と水銀擴散ポンプとを不銹鋼製内徑 60mm 全長 130mm の管を以て直結し、この間に通常用ひられる液體空氣トラップ、大型眞空コックを廢して兩者を一體化し、装置を著しくコンパクトならしめ、且つ十分大なる排氣速度を與へて眞空爐の氣體吸収を減じ、迅速抽出の目的に沿う如くした點と、前報の基礎研究にて明らかにした如く、眞空爐容器の外面を空冷して適當な溫度に保つことに依て、氣體吸収現象を緩和せんとした點にある。研究の初期に用いた装置は器壁の溫度が稍高過ぎて、Al 鎮靜試料の N_2 抽出量が稍影響を受けるので、後に新たに製作した装置はこの點を改めた。又水銀滴下ポンプの能力を増す爲に凡ゆる努力を拂つた。その主なものは、水銀滴下部の直前に更に硝子製水銀擴散ポンプを附加して兩者間の容積を最小限とし、滴下毛細管の内徑を増し且つ水銀の流下量を増したこと等である。その結果水銀滴下ポンプの到達眞空度は當然悪くなるが、その不利は上記硝子製水銀擴散ポンプに依て救われ、迅速定量の且的に沿うことが出来た。第 1 圖は装置の配列を示す。



第 1 圖 研究装置の配列圖

[3] 熱傳導度式水素計

第2圖は熱傳導度式水素計の説明圖である。圖に於てA Bは銅塊内に設けられた熱線室でAが測定用、Bが平衡用である。Aは毛細管及び水銀分離球を徑て3方コックCに依り容量7ccのガスビュレットDに接続する。3方コックCの側管はマンメーターEを徑て水銀分離器Fに連り、Fの上部はコックGを徑て真空ポンプに續いている。水銀滴下ポンプに依てHに捕集された氣體はコックIを閉ぢコックJを開き平準球Kを下げてガスビュレットD内に導き、直ちに容積を測る。次てコックCを操作して、豫め真空となつてゐる測定用熱線室A内に氣體を通ずる。A B内のPt線は2個の固定抵抗と共に電橋を構成し第3圖の如くMVメーター及び蓄電池に接続されている。MVメーターを豫め標準氣體を以て校正して置けば、指針の指度より直ちに捕集氣體中の $H_2\%$ を近似的に求め得る。第2圖Lはメーター調整用の電解水素發生槽、Mは同乾燥器である。本装置による氣體の H_2 分析所要時間は1min以下である。



第2圖 熱傳導度式水素計

III. 分析操作と分析の精度

[4] 分析條件

a. 試料採取量

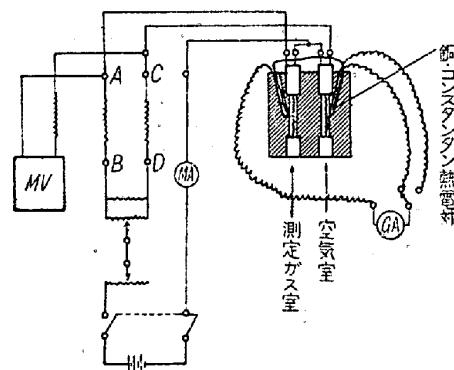
試料採取量は試料中の水素量と装置の空値との相對的關係に依て定むべきである。又試料中の水素は散逸し易いから極端に細い試料を用いることが出来ない。本分析法に於ては試料中の窒素を假定して酸素をも同時に定量する爲に酸素偏析の少ない鑄型を撰び、同時に試料調製を迅速容易とする目的にて7mmφ×50mmに15mmφ×40mmの押湯を附した。試料1個の重量は4~6gである。

b. 熔融溫度

第1表はCr, Mn肌焼鋼の熔解各時期の試料の熔融溫度を1350°C, 1900°Cと2段に變化し、抽出した氣體をOrsat装置によつて分析した結果を示す。酸化期の熔鋼をAlを以て鎮靜した試料では1350°C附近の低溫度にて容易に水素を抽出することが出来る。其際發生するCOは少量であらからOrsat装置等の化學的方法を以て H_2 を分析するには好都合である。然し還元期の試料は1350°Cの抽出では不充分で、更に高溫度の熔融が必要である。後述の如く全抽出氣體量より酸素%を推定する爲にも熔融溫度は高く保つ必要がある。即ち1700~1900°Cの定溫度に保持するのが望ましい。

c. 抽出時間

第2表は熔融溫度を1800°Cとし試料投入後5min及



第3圖 熱傳導度式水素計の接続圖

び更に5min後に抽出された氣體の分析値を示す。 H_2 は大部分が5minにて抽出し終るが完全を期するには7~8minを要する。CO及び N_2 も7~8minの抽出にて十分である。

[5] 空値の分析誤差に及ぼす影響

本装置に於て空値は全ガス量0.005cc/15min以下とすることが出来る。けれ共その爲には高價な高真空用グリースを用い、國産の黒鉛坩堝ならば3~4hr.排氣する必要がある。COの空値は主として黒鉛の灰分、 H_2 の空値は主として油脂類に起因するから、その原因に注意して操作することが空値低減の要點である。實用上普通

第1表 Cr-Mo 肌焼鋼熔解試料の真空熔融温度と氣體抽出量の關係

時期	重量 g	熔融温度	時間 分	總 cc 量	CO cc	H ₂ cc	N ₂ cc	H ₂ cc/100g
熔落	4.674	1350	5	0.25	0.09	0.14 ₃	0.01 ₇	3.2
		1900	5	0.22	0.15	0.02	0.05	
		1900	15	2.95	2.69	0.00	0.26	
酸化末	4.390	1350	8	0.51	0.54	0.15 ₄	0.01 ₆	3.4
		1900	5	0.20	0.16	0.00 ₆	0.03 ₄	
		1900	15	2.30	2.10	0.00	0.20	
差物前	3.662	1350	5	0.41	0.14	0.24	0.03	7.4
		1900	5	0.08	0.08	0.00	0.00	
		1900	15	0.57	0.44	0.05	0.08	
出鋼	4.855	1350	5	0.74	0.25	0.42 ₃	0.06 ₇	9.6
		1900	5	0.17	0.11	0.03	0.03	
		1900	15	0.39	0.29	0.05	0.05	

第2表 CrMo 鋼熔解試料の 1800°C に於ける抽出時間と抽出量の關係

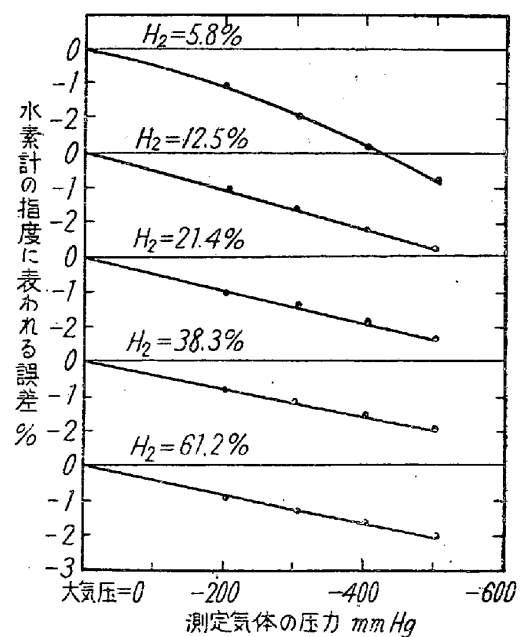
時期	重量 g	抽出時間 分	總 cc 量	CO cc	H ₂ cc	N ₂ cc	H ₂ cc/100g
酸化期	5.634	5	2.26	1.53	0.43	0.30	6.8
		5	0.19	0.17	0.00	0.02	
酸化期	4.715	5	1.94	1.42	0.36	0.16	6.8
		5	0.49	0.43	0.00	0.06	
還元期	4.967	5	1.39	0.86	0.45	0.08	8.6
		5	0.36	0.25	0.03	0.08	
出鋼	6.044	5	1.07	0.49	0.47	0.11	7.8
		5	0.29	0.08	0.05	0.16	

市販の真空グリースを使用し、新しい黒鉛坩堝を入れ、真空容器を洗滌して分析温度に於て 2~3hr. 排氣した後の空値は、夏と冬と相異して、1850~1900°C に於て CO = 0.01~0.04cc, H₂ = 0.01~0.04cc, N₂ = 0~0.02cc/15min である。CO の空値は漸減の傾向があり、H₂ の空値は殆ど變化しない。第3表は空値の多い場合の分析前後に於ける空値變化の一例である。

第3表 分析前後に於ける空値の變化例

時期	時間	CO cc	H ₂ cc	N ₂ cc
分析前	15min	0.04	0.03 ₂	0.01
5個分析後	15min	0.02	0.04	0.02

今 H₂ 空値の變動を大きく見積つて ±0.02cc/15min とすれば、試料 6g; 抽出時間 10min として分析値に與へる影響は ±0.22cc/100g に相當する。熔鋼試料に對しては試料採取による誤差の方が大きく、空値による誤差は問題とならない。



第4圖 水素計の誤差に與える測定氣體壓力の影響

[6] 熱傳導度式水素計の精度

a. 測定氣體の壓力の影響

第4圖は水素計に於て空氣-H₂ 混合氣體の壓力を大氣壓より -500mmHg 迄變化せしめてMVメーターの指度の變化を測つた結果を示す。測定氣體中のH₂=5.8~61.2% に於て、大氣壓より壓力が -500mmHg に下つたときの H₂ 分析誤差は、その H₂% の 3.8~1.9% に過ぎない。通常の測定に際しては特に恒壓とする必要が無い。

b. CO と N₂ 混合比の影響

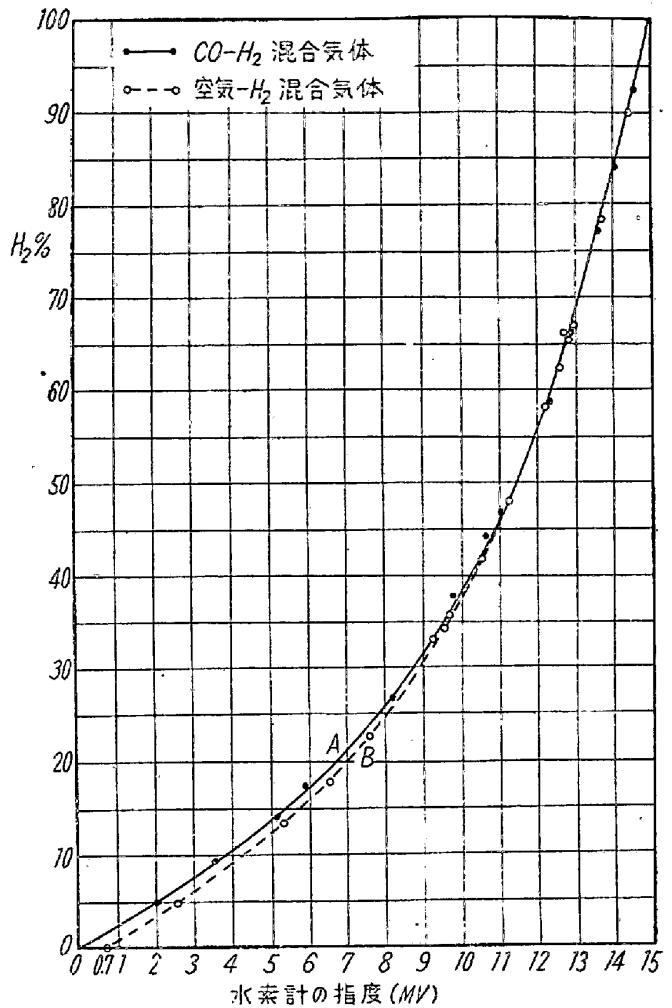
CO と N₂ の熱傳導度は厳密には一致しないから、同一の H₂% の氣體でも共存する CO と N₂ との比率に依て水素計の指度が變化する。第5圖は純 CO と H₂ 混合氣體に就て H₂% 指度の關係を曲線Aで表はし、空氣と H₂ 混合氣體に於ける關係を曲線Bで示した、(空氣と N₂ との熱傳導度は殆ど相等しい)

即ち CO-H₂ 混合氣體の較正曲線を用いるとき、測定氣體中に N₂ が加わると、同一の H₂% に対して水素計の指度は高く表われる。その偏差は最大 1.5% に達するが H₂% が高くなるに従つて漸減し、H₂>40% にて實質的に無視される。

實際の鋼溶試料に適用するに當つて、鋼浴中の窒素は熔解の時期と鋼種に依て略定つており、N₂ の抽出量は試料重量より推定されるから、成可く誤差の少い曲線を選定することが出来る。例へば低合金鋼に就ては、酸化期の試料には CO-H₂ 曲線を、又還元期の試料に対しては CO : N₂ を約 3 とする如く按分した曲線を用いるのが一般的である。

[7] 分析値の再現性と 800°C 抽出法との比較

電氣爐の鋼浴を杓子に汲取り、酸化期の熔鋼に対しては Al 0.5% を以て鎮靜し、還元期の熔鋼に対しては特



第5圖 水素計の指度に及ぼす CO と空氣の影響

に脱酸劑を加へずに 2 個の 7mmφ 鑄型及び 15mmφ 鑄型に注入し、常法に従つて試料を調製し、夫々本方法と學振制定の 800°C 真空加熱法に依る分析値を比較した。各試料は採取後遅くとも 15min 以内に分析を行つた。その結果は第4表の如く、迅速法によると 800°C 抽出法に比し H₂ が約 1cc/100g 高く出る傾向が認められ

第4表 迅速分析法と學振法との比較

鋼種	時期	分析法	試料重量 g	抽出氣體 cc	H ₂ %	H ₂ * cc	H ₂ cc/100g
Cr-Mo 鋼	酸化期	迅速法	6.228	5.12	6.2	0.30	4.3
		學振法	6.397	4.92	6.1	0.28	4.0
Cr-Mo 鋼	出鋼前	迅速法	44.286	1.72	—	1.46	2.97
		學振法	5.227	1.15	23.1	0.25 ₇	4.4
Cr-Mo 鋼	還元期	迅速法	4.324	1.17	20.0	0.23 ₀	4.8
		學振法	39.234	1.83	—	1.72	3.96
Cr-Mo 鋼	還元期	迅速法	6.559	2.22	24.4	0.53 ₂	7.3
		學振法	6.448	2.06	28.3	0.53 ₃	7.4
			46.101	3.52	—	3.30	6.44

* 空値を差引く

る。又この迅速法2個の分析値は実用上充分の再現性を有している。迅速法が學振法に比し高い値を得る理由は試料が小型にて急冷がよく行われるから、試料採取時のH₂の逸出が少い事と、800°C抽出法では尙完全に抽出されないH₂或はH₂Oとして排出される様な水素があつて是等も真空熔融法では完全に分析されることによるものと考えられる。

[8] 800°C 真空加熱法にて尙抽出されない水素に就て

前節の比較實驗に於て真空熔融法による水素定量値が800°C加熱法より高い事を示したが、その原因が熔鋼試料の採取法のみ依存するか、或は分析法自体にも存するかは明らかでない。依て800°C 真空加熱法に依て全くH₂の發生の止るまで抽出した試料を直ちに真空熔融法により1850°Cに熔融し、H₂が發生するか否かを検討した。試料は製造後3年以上を経過した8~10mmφの線引材(すべて600~800kg鋼塊を粗壓延、中型及び小型壓延を経て線引されたもの)11種類を7mmφに旋削したもの夫々約30gを採り、又熔鋼試料は前述の鑄型に注入したものをを用いた。試料が小型であるから800°Cに真空加熱すると約30minにて水素の大部分が抽出されるが、抽出時間は3hr.とした。抽出氣體は先づH₂Oを定量し、次てOrsat装置に依りH₂を定量した。試料は次いで100°~130°Cに冷却し、加熱管内に乾燥空氣を入れ、試料を取出し直ちに隣接の真空熔融装置に装入し、まだ熱い試料を充分排氣して分析に供した。この間の操作は試料の表面に空氣中の水分が吸着されるのを防止することに主眼を置いた。真空熔融に依て抽出した氣體は熱傳導度法に依り次てOrsat装置によりCOとN₂を定量し、熱傳導度装置のH₂指示に所要の補正を加えた。實驗の結果は第5表の如くである。

表に明らかな如く、800°C真空加熱法に依て尙抽出されない水素が真空熔融法に依て抽出されることを示し、その量は製造後長期間を経た線材に於て0.10~0.46cc/100gに達し、800°C真空加熱法に依て抽出された量より遙に多いものもある。熔鋼試料に對しても、同様に0.32~0.99cc/100gのH₂が真空熔融に依て新たに抽出されている。又その量は鋼の組成に依て影響を受けるようである。

IV. 熔鋼試料の採取と分析試料の調製に就て

[9] 熔鋼試料の採取に際し問題となつた點

學振法に従えば熔鋼中の水素分析試料は、熔鋼にAl 1%を添加して鎮靜し、内法26mmφの銅製鑄型に注

第5表 800°C 真空加熱法に依てH₂を抽出した試料を更に真空熔融してH₂を抽出した結果

鋼 種	O %	N %	H ₂ cc/100g	
			800°C	1850°C
SNC 2	0.029	0.054	0.38	0.44
SMnC 90	0.045	0.065	0.03	0.46
SEH 3	0.065	0.250	0.06	0.46
SAE 4320	0.045	0.067	0.09	0.26
SUP 6	0.083	0.088	0.30	0.24
SKS 2	0.034	0.080	0.03	0.46
SCMn 100	0.083	0.088	0.14	0.34
SCr 95	0.069	0.062	0.01	0.27
SUJ 2	0.045	0.084	0.16	0.26
SKF 4(JES)	0.066	0.116	0.05	0.37
イ 332	0.094	0.356	0.20	0.10
SUJ 2 出鋼	0.033	0.060	6.10	0.76
同上 差物前	0.040	0.050	4.34	0.39
SAE 1090 出鋼	0.040	0.051	7.08	0.32
酸化期 Si 鎮靜	0.327	0.042	3.11	0.99
同上 Al 鎮靜	0.332	0.041	1.99	0.44

終り5個は熔鋼試料

入し、凝固後直ちに水冷して、更に水冷しつゝ湯口及び底面を切斷し表面を約1mm研削し、1hr.以内に分析する様に規定されている。本迅速分析法に於ては、試料中の酸素をも同時に定量する爲酸素の偏析を少くすることと、試料の調製時間を短縮する爲に、試料を細くする必要があるので、試料の採取法を新たに検討し直さねばならない。

問題の第1は、細い試料に注入するとき起り勝ちな湯廻りの不良(特に熔落時の熔鋼をAlを以て鎮靜したときに生じ易い)及び試料の中心に出來易いパイプの防止である。是は試料の上部に15mmφ×50mmの押湯を附し、鑄型の温度を100°~150°Cに保つことに依て解決した。鑄型の温度が100°~150°Cであつても、試料の細い場合には熔鋼の凝固は充分速かである。

第2の問題は試料内の酸素偏析である。殊にAlを以て鎮靜した酸化期の熔鋼試料の酸素偏析は著しく之が解決には多くの實驗を重ねねばならなかつた。その結果稍満足すべきものが7mmφ×50mmに上記押湯を附した銅製鑄型であり、更に之を改善したのが現用の4mm×6mm×50mmに15mmφ×50mmの押湯を附したものである。其他10mmφ、15mmφ、20mmφの鐵製鑄型は偏析が多くて殆ど問題にならなかつた。

第3の問題は凝固直後の試料を水中に急冷する際に、試料と水とが反應してH₂を發生する。この現象は前川、安藤兩氏が既に鑄鐵に就て報告されたが³⁾鋼の場合にも認められる。鋼の場合には表面の温度が1000°C以下の

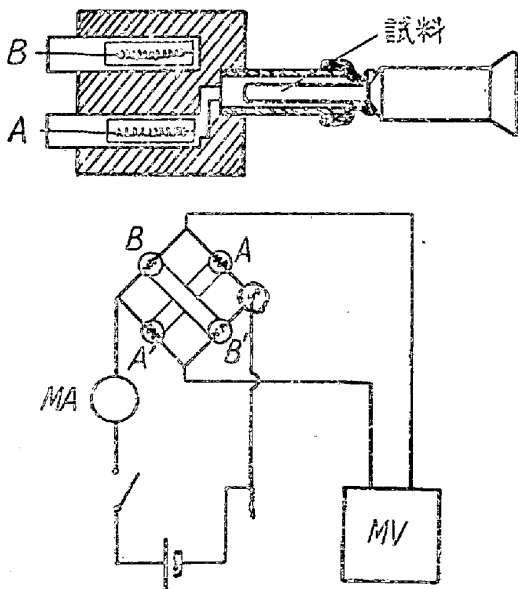
とき水中に投入して発生する H_2 は微量であるが、 $1200^{\circ}C$ 以上に於てはかなり多量となる。本迅速分析法に用いる細い試料は、鑄型に熔銅を注入直後に取出しても表面温度は $600^{\circ}C$ 以下であるから、問題とならない。

第4の問題は熔銅試料を採取後之を分析するまでの間に散逸する水素量である。試料が細いから、たとえ採取後5~7min以内に分析しても尙この點は問題である。依て是に就て詳細に述べる。

[10] 熔銅試料の採取後分析する迄の間に發出する水素

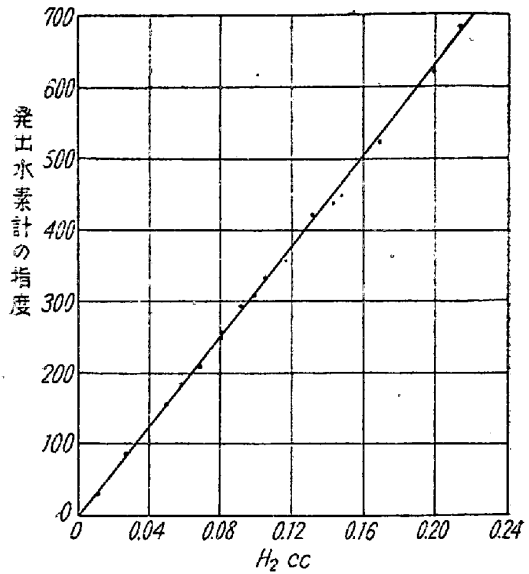
電氣爐の銅浴より杓子にて熔銅を汲出し、前記7mmφの銅製鑄型に注入する。試料の凝固を待つて直ちに取出し水冷し、表面の水分を拭取り、鑄張りを折つて第6圖の携帯型發出水素計に挿入し、ゴムにて密栓する。試料より發生する水素は刻々に水素計の指針に表われるから、時間の経過と共に發生する水素を連続的に測定する事が出来る。

發出水素計は熱傳導度式水素計の測定氣體室に試料を挿入する如く製作したものである。純 H_2 を毛細管ピュレットにて容積を測り、之を試料の測定と略同様の條件にて熱線室に送り込み、指針を讀んで較正する。第7圖は斯くして得た較正值である。

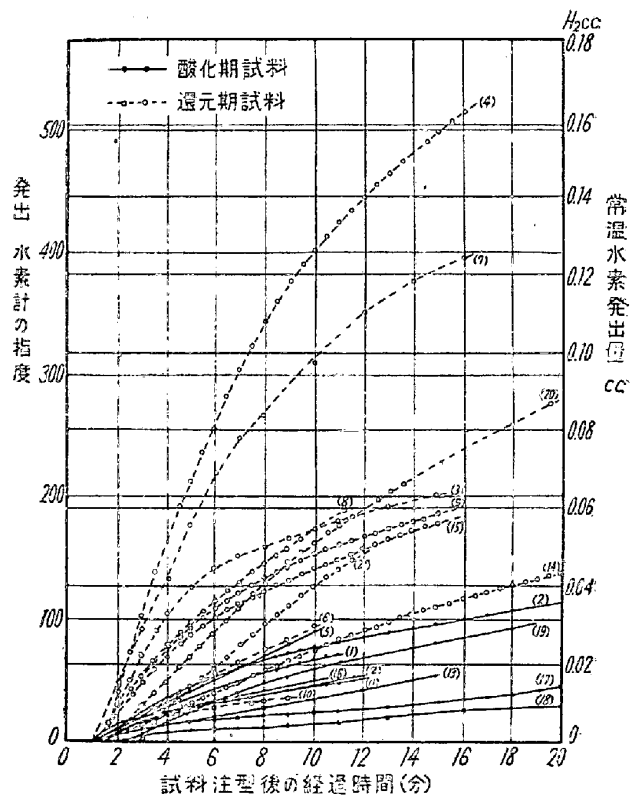


第6圖 發出水素計

第8圖は鹽基性電氣爐に依る炭素鋼、Ni-Cr 鋼、Ni-Cr 肌焼鋼等の熔解作業中に於ける熔銅試料の常温水素發出量を示す。曲線を試料注型時の起點迄外挿し、試料採取後5min及び10minの間に發出した水素量を算出すると第6表の如くである。熱線室に挿入された試料の重量は測定毎に若干の差異があるが、平均値として一率



第7圖 發出水素計の較正值



第8圖 試料注型後常温にて發出する水素量

に8gとして計算した。

表にて明らかな通り、酸化期の試料より常温にて發出する水素は $0.05 \sim 0.22cc/100g/5min$ であるが、還元期に急増して $0.47 \sim 1.22cc/100g/5min$ に達する。それは試料中の水素が還元期に増加するのも一因である。又No. 16~21の如く熔解の全期間を通じて熔銅中の水素量に變化の少い場合にも同様の現象が見られるのは、試料の化學組成中酸素、Mn及びSiが影響すると見るのが至當であらう。No.1~No.4の高Mn-Ni-Cr鋼、

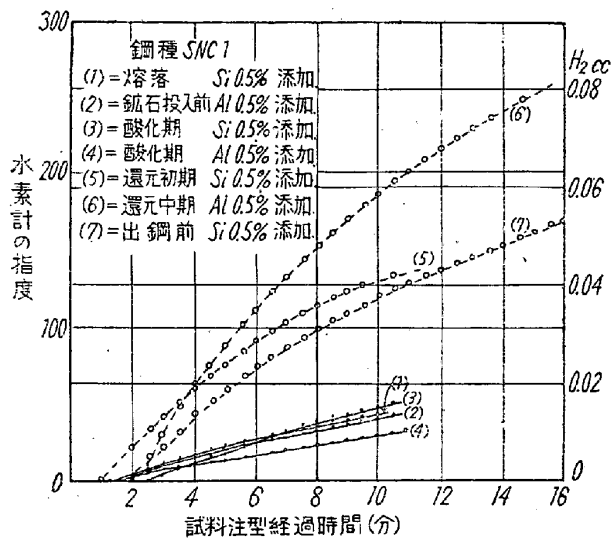
第6表 試料採取後常温にて發出する水素量

No.	鋼種	時期	鎮静剤	鋼 浴 組 成						H ₂ 發出量 cc/100g	
				C%	Si%	Mn%	Cr%	Ni%	H ₂ cc/100g	5min	10min
1	Ni-Cr 鋼	酸化期	Al 1%	0.35	0.02	0.14	—	2.93	—	0.19	0.29
2		"	Si 1%	0.30	—	0.14	0.26	"	—	0.22	0.34
3		還元初期	なし	0.24	0.35	0.53	—	"	—	0.53	0.85
4		差物後	"	0.25	0.39	0.62	1.41	2.91	—	1.22	1.96
5	C-鋼	酸化期	Al 0.5%	0.33	0.02	0.25	tr	0.12	—	0.22	0.40
6		出鋼	なし	0.41	0.33	0.47	tr	0.12	—	0.23	0.43
7	Ni-Cr 鋼	還元初期	"	0.27	—	0.45	0.45	3.24	—	0.97	1.34
8		差物前	"	0.29	0.38	0.47	0.45	"	—	0.52	0.83
9		出鋼	"	0.31	0.38	0.47	0.59	3.17	—	0.50	0.74
10	軸受鋼	出鋼	"	1.05	0.24	0.35	1.47	"	—	0.10	0.18
11	Ni-Cr 鋼	熔落	Al 1%	0.27	0.02	0.48	—	1.44	—	0.13	0.20
12		鑄石前	Si 1%	0.18	—	0.25	—	"	—	0.13	0.20
13		酸化末期	Al 1%	0.16	0.01	—	—	"	—	0.08	0.16
14		還元初期	"	0.16	0.25	0.39	—	"	—	0.17	0.37
15		出鋼	"	0.18	0.31	0.48	0.52	1.62	—	0.49	0.70
16	Ni-Cr 鋼	熔落	Al 0.5%	0.50	0.02	0.42	—	—	6.5	0.14	0.22
17		酸化初期	"	0.40	—	—	—	—	6.8	0.07	0.10
18		" 中期	"	0.25	—	0.21	—	—	6.8	0.05	0.07
19		" 末期	"	0.14	—	—	—	—	6.1	0.17	0.30
20		還元初期	Al 0.1%	0.11	0.30	0.53	—	—	7.2	0.47	0.85
21		出鋼	"	0.18	0.36	0.51	0.50	1.80	7.5	0.34	0.67

No. 14~No. 15 にもその傾向が認められ、Mn 0.45% 以上に於て急に水素の常温發出量が増加する様である。

熔鋼に Si を添加して鑄込んだ試料は水素の常温發出が著しく少く、Mn を添加すると水素の散逸が増加する事は別の實驗に依て確認された。熔鋼の鎮静剤として Al 及び Si を比較すると第9圖の如くである。即ち鹽基性電弧爐に依る Ni-Cr 鋼の熔解に際して、純 Al 線或は豫め脱水素處理した Fe-Si (何れも 0.5% 添加) による鎮静試料を交互に採取して、發出水素計に依り試料採取直後よりの常温水素發出は圖の曲線の如くである。酸化期の試料には殆ど兩者の差異が明らかでないが、還元期の試料では明らかに Si 鎮静試料の常温水素發出が少い。熔鋼中の水素量は各試料採取時期に依て異なるから、嚴密な比較にはならないが、熔鋼中の水素は $1 \leq 2 \leq 3 \leq 4 < 5 < 6 < 7$ の順位にあると推測されるから、Al と Si の作用の比較は可能である。

實際問題として、酸化期の鋼浴には Al, Si の何れを用いても差支え無く、酸素及び水素の分析値に殆ど差異を生じない。使用上の不便を除けば、Si の方が真空熔融に際して抽出時間の短縮 (3~5min) と N₂ の吸收作用の無い利點がある。Al を使用するときには添加量を成可く少くし (0.2%) 鋼浴の還元、空氣による酸化等の影響



第9圖 試料の常温水素發出量に及ぼす鎮静剤の影響を避けるべきである。還元期の熔鋼には Al を使用しない方が、試料中の酸素偏析を少なくする爲にも望ましい。

[11] 試料の研磨仕上の分析値に及ぼす影響

真空熔融法に用いる試料は通常研磨紙 0 乃至 00 番迄表面を研磨仕上する。迅速分析の目的には研磨紙仕上を省略し、グラインダー仕上のみで済ませるものである。第7表は第2報所載の標準試料による研磨紙仕上及びグラインダー仕上試料の比較分析結果である。グライ

ンダー仕上の試料は酸素が平均 0.001% 高く表われ、水素は殆ど差異が認められない。但しこの実験には熱傳導度式水素計を用いず Orsat 装置に依つた。

第7表 試料の分析値に及ぼす研磨仕上の影響

仕上程度	O%	N%	H ₂ cc/100g
グラインダー 仕上	0.0040	0.0073	1.1
	0.0038	0.0068	0.6
	0.0031	0.0055	0.6
	0.0041	0.0055	0.6
平均	0.0037	0.0062	0.7 ₅
研磨紙仕上	0.0028	0.0073	0.9
	0.0029	0.0060	0.7
	0.0028	0.0054	0.7
	0.0026	0.0053	0.8
	0.0029	0.0048	0.5
	0.0030	0.0046	0.4
平均	0.0028	0.0055	0.6 ₆

V. 分析法の實用化とその應用に就て

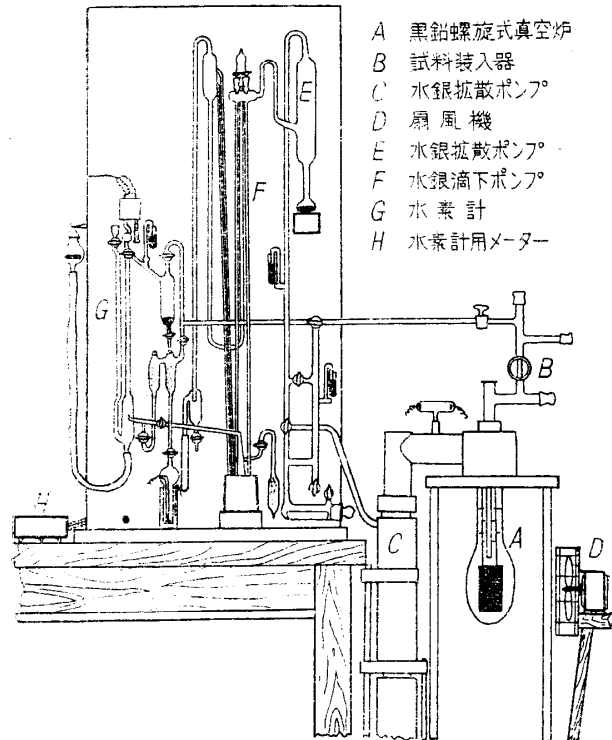
[12] 分析法の實用化に際して起つた問題とその対策

本分析法の實用化に際し最初に起つた問題は、時々異常に高い水素値を得る事であつた。その原因を探求した結果かゝる試料は例外無く小氣泡又はパイプを藏していた事を知つた。又之より抽出した氣體を Orsat 装置にて分析すると N₂ が低く表われ、抽出氣體に炭化水素を含有する事が分つた。試料が微細な空隙をもつと、之を水に浸すときに侵入した水分は、爾後の洗滌、乾燥操作で容易に除去し難く一部は水酸化鐵を形成する。ベンゼン、アセトン等の洗滌剤も同様に空隙中に浸透すると、試料装入器中に 1~2min 眞空保持しても完全に除き得ない。是等のものが眞空熔融に際して多量の H₂ を發生し、又炭化水素を生ずるものと考えられる。

その対策として、試料採取法の項で記した如く、試料鑄型を 100°~150°C に豫熱することにした。この程度の豫熱に依ても試料の凝固、冷却は充分速やかである。又表面にピンホールを有する試料もあるので、試料の研磨に水を用いる事を避けて、冷却には頻繁に試料をメタノールに挿入し、砥石は軟質の細目を用いて試料の過熱を防いだ。以上の対策に依り水素の異常値は根絶した。

[13] 装置の簡易化と分析容量の増大

坩堝の容量を 60~65g 即ち 12~15 個の試料の分析に堪え、且つその形状の改良に依て高 Cr 鋼の分析に対しても安全ならしめた。炭素螺旋も稍大型とし過つて折損する事を少からしめた。電流容量は 80V20A を定格とし 1800~1850°C の分析温度を維持せしめ、最高 2100°C



第10圖 現場用水素迅速定量装置

とした。又透明石英フラスコの代りに安價な硼珪酸硝子製とし、その形状もなす形として器壁の温度分布を適切にし、CO 及び N₂ の吸収作用を軽減した。フラスコ外面は 1/8 HP 小型扇風機を以て空冷した。

装置は一切の虚飾を排し、McLeod 眞空計も省略して単にガイスレル管に依て水銀擴散ポンプの効きを確認する程度にした。抽出終了の時期は水銀滴下ポンプにて容易に知り得る。第10圖は新装置の概要である。

[14] Al 1.20% を含む標準試料の分析結果

新型爐に於て CO 及び N₂ の吸収作用が所期の如く避け得たか否かを確める爲、第2報の標準試料 (Al 1.20%) を用いて次々に連続して 10 個を分析した。抽出時間は各試料 10min である。抽出氣體は Orsat 装置に依て分析した。第8表はその結果である。酸素の分析値は 10 個共よく一致し、窒素の分析値は尙若干の浮動を認め

第8表 新型爐による窒化鋼の連続分析結果

分析順序	O%	N%	H ₂ cc/100g
1	0.0037	0.0053	0.7
2	0.0035	0.0050	0.9
3	0.0035	0.0068	0.7
4	0.0039	0.0049	0.4
5	0.0038	0.0064	0.7
6	0.0036	0.0074	0.5
7	0.0036	0.0054	0.6
8	0.0034	0.0070	0.6
9	0.0037	0.0063	0.6
10	0.0037	0.0076	0.5

るが、第2報の分析結果と比較して著しい改善の跡を認めるものである。水素の値は Orsat 装置の誤差が大きいため正確を期し得ない。

[15] 酸素値の推定

試料を真空熔融して抽出される気体は CO, H₂ 及び N₂ である。H₂ は定量されるから、N₂ を知れば残りを CO として酸素値を計算する事が出来る。N₂ は鋼種と熔解時期に依つて略々一定しているから、酸素値は簡単に推定する事が出来る。窒素量の推定値が +0.001% 誤るとき酸素の推定値は -0.00057% の誤差を生ずる。

[16] 製鋼現場作業への應用

第9表は本装置を用いて日常の作業分析を行つた熔鋼中の水素量の平均値で、何れも略同じ時期に熔解したものである。酸性高周波爐が鹽基性電弧爐に比して出鋼水素が遙かに低きことと、熔解各時期の水素量の變化が明瞭に表われている。

第9表 熔解各時期の熔鋼中の水素量の平均値
(cc/100g)

熔 解 爐	鋼種	熔解数	熔落水素	酸化末水素	還元初水素	出鋼水素
鹽基性電弧爐	SEC2	30	4.33	3.31	5.44	8.70
同上	一般低合金鋼	43	3.96	3.48	4.93	5.50
酸性高周波爐	同上	52	3.37	—	—	3.62

健全な鋼塊を得る水素量の最高限は、鋼種に依て定められているから、出鋼水素量をこの値以下とする爲に必要な、酸化末期及び還元初期の水素量も、範圍が定まる。酸化末期及び還元初期の水素分析値は、熔解技術者が豫定の鋼種の熔解を行うか、或は鋼種を變更して安全な鋼種にするかを決心する爲に重要である。又酸化末期の水素量に依て、還元期當初の操業方法も自づから定められねばならない。第10表は SEC2 の熔解豫定の處、酸化末の水素が高い爲に SK4 に變更して出鋼し、健全な鋼塊を得た一例である。

第10表 酸化末期の水素量に依て鋼種變更した例

時 刻	10°38'	10°55'	10°57'	11°15'	11°40'
時 期	酸化期	酸化末期	酸化末期	還元初期	出 鋼
水素量 cc/100g	8.03	7.03	7.00	8.67	8.18

本分析装置の利用の一つに試験熔解がある。熔鋼中の酸素、水素に對して豫測を許されない試験熔解に於ては、本装置に依て得られる刻々の分析値は、爐況の判斷、脱

酸劑の投入量の決定等によき指針を與える事が出来た。

冶金管理面に於ては、出鋼時の水素量と白點との關係が擧げられる。長期間に亘る統計的研究に依て、兩者の關係が明瞭になれば、鋼塊の熱的取扱方法も、出鋼時の水素量に依て指定される様になるであろう。

VI. 結 論

熔鋼中の酸素及び水素を迅速に定量する目的にて、真空熔融法に依て抽出した気体を熱傳導度法に依て分析する方法を案出し、實用に供し得る迅速さと正確度を得た。本方法は新しい試みであるから、その實用化には多くの問題があつたが、約2ヶ年に亘る實用化試験に依て之を解決し、現場の分析室に於て、爐中分析に有効に使用される様になつた。問題とした主な點を擧げると、

1. 安價にして取扱の容易な装置を作ること。
2. Al 鎮靜試料に對し氣體吸収の少い真空爐の設計。
3. 氣體の抽出速度を増すこと。
4. 熱傳導度装置を安定に動作させること。
5. 試料の採取法
6. 試料の迅速調製法

等では是等に一應の解決が與えられた。真空熔融法に依ると學振式の 800°C 真空抽出法に比し、水素が若干高く表われる傾向がある。その原因に就ても検討を加え、800°C 真空抽出法に依て尙抽出されない水素の存在することを立證した。

尙本迅速分析法の分析所要時間の標準は次の通りである。

試料の採取	2min	} 合計 17~19.5min
運搬、研磨	5	
洗滌、秤量	1	
装入、排氣	2	
熔融、抽出	5~7.5	
分析、計算	2	

本研究の遂行に當り御指導御鞭撻を賜つた前社長故渡邊三郎博士、大河原榮之助現社長、研究の御指導を賜つた村上武次郎博士、宗宮尙行博士、玉置正一研究部長、石原善雄製鋼部長、佐々木喜備三郎技術部長の各位に厚く御禮申し上げます。實驗は森俊雄君の助力に負うもので供せて謝意を表します。

尙本研究による現場用水素迅速定量装置の設備費の一部は、通商産業省の工業技術研究補助金を仰いだ事を附記して謝意を表します。(昭和27年5月寄稿)

文 献

- 1) G. Derge: A.I.M.E. 1544 (1943) 1.
- 2) 前川, 安藤: 學振 19 委 1915 (1948)