

真空熔融法に依る鋼中のガス成分定量に関する研究 (I)

(真空熔融装置の氣體吸収に就て〔1〕)

(昭和 24 年本會講演大會に於て發表)

澤 繁 樹*

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

(On the Gas Absorption by a Vacuum Fusion Apparatus〔1〕)

Shigeki Sawa

Synopsis: The gas absorption by two types of vacuum furnace of a high frequency induction type and a graphite spiral resistor type was studied. The absorption of gas was caused by condensation of evaporated materials in the specimen and was increased by strong cooling of the furnace vessel where the bulk of them were deposited. The absorption was also caused by drop of temperature of the furnace, and the effects of the cooling of the furnace vessel was recognized too. By adding tin into the crucible of the furnace, the gas absorption was diminished in the graphite spiral furnace, and on the contrary, the strong absorption was recognized in the high frequency induction furnace owing to the discharge caused by the evaporation of tin.

I. 緒 論

真空熔融法は鐵鋼中の氣體成分の定量法として發達し装置の考案, 改良, 操作條件等に関し數多くの研究がなされた。けれ共真空熔融法の宿命的缺陷とも云うべき真空爐の氣體吸収現象に關しては不明の點が多い。

鐵鋼分析試料を真空熔融すると, 試料に含まれる Fe, Mn, Si, Al 等が蒸發して, 真空爐の容器内面其他の冷い部分に凝縮する, かゝる凝縮被膜が試料より發生する氣體を吸収し分析値を低くすることは早くから知られていた。本邦に於ても矢嶋氏¹⁾が氏の試作した真空爐に就て實驗し, 標準とした試料の分析値が Mn 或は Si が 1.5% 以上に於て影響を受ける事を示し, 又真空爐の溫度を下降する事に依て起るべき氣體吸収が分析値に影響する事を示して真空爐の排氣溫度は分析溫度と等しくすべきであると述べた。S. Marshall 及び J. Chipman²⁾に依ると, 真空爐の氣體吸収はその排氣速度を高め, 又坩堝中に Sn を添加すると軽減すると謂う。古くは Thanheiser³⁾が Mn 被膜の CO 吸収現象を研究し, Mn 被膜の溫度が 400°~750°C に於て C の沈積を伴う異常吸収を認め, 又真空爐の容器を強く冷却すると氣體吸収作用の甚しい事を指摘した。反對に Mn 又は Al による高溫度に於ける氣體の活性化吸着を重視する人々⁴⁾

は, 真空爐の容器は強く水冷すべきであると主張し, 真空爐の容器冷却の問題は尙未解決の儘問題を殘している。

著者は矢嶋氏に依て創始され, 原氏⁵⁾に依て性能を改良された真空熔融装置の分析精度の向上と分析能率の増進を圖る爲, 先づ炭素螺旋爐と高周波爐に就き種々の角度から氣體吸収を検討し, 次いで新たに製作した装置に就て, Mn, Si 及び Al による氣體吸収作用と真空爐の容器冷却の關係を調べ, 真空爐設計に就ての指針を得て實用鋼の氣體成分の定量に満足すべき装置を得た。本報告はそのうち氣體吸収量の直接測定に關するものである。

II. 真空爐の氣體吸収量の直接測定

〔1〕 測定法

a. 吸収測定に用いた氣體

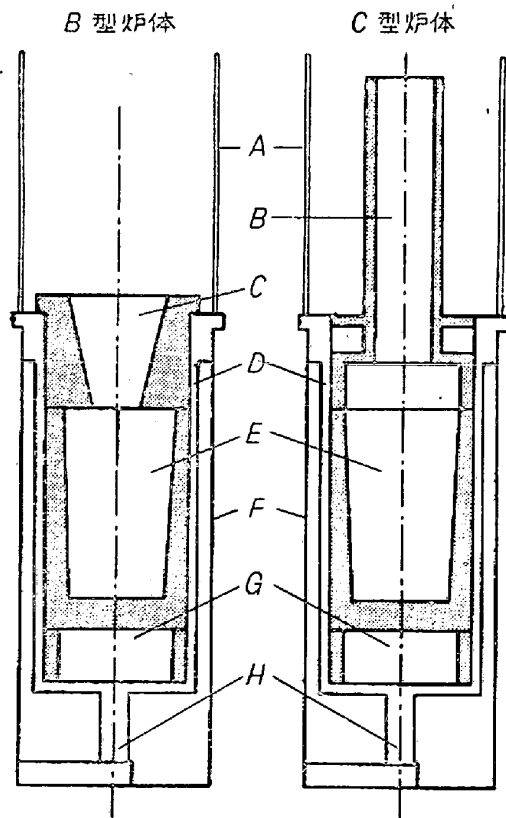
真空爐を約 1700°C に保ち, 之に O, N, H を含む鋼を投じ, 發生した氣體を捕集し, KOH を以て CO₂ の痕跡を除去し, P₂O₅ により乾燥して得た CO, H₂, N₂ の混合氣體を實驗に供した。

b. 装置

真空爐は炭素螺旋爐(以下 A 型と稱する) 高周波爐(B

* 日本特殊鋼株式會社研究所

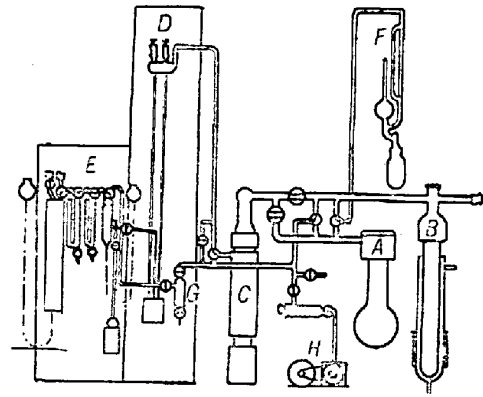
型及びC型)の3種類である。A型は原氏(前出)と同一構造で、球部直径15cmの透明石英製フラスコ内部に炭素螺旋爐を懸吊し、フラスコの頭部は排気管、試料装入器、視窓及び電極を備えた不銹鋼製水冷式金具に磨合接合されてある。フラスコの外部は衝風に依り又は水冷外套を被せて冷却する。B型及びC型は Ajax 製 35KVA 高周波発生器により加熱する高周波爐で、外部構造を同一とし、内部構造に若干の變化を加えた。即ち容器は下端を封じた外径60mmの透明石英管より成り、外表面は硝子製水冷外套により水冷され、上部は排気管、試料装入部、視窓等を備えた硝子製水冷式頭部に磨合接合される。B型の内部構造は坩堝、坩堝容器及び漏斗の3個の黒鉛部品を、間隙を有する Mo 圓筒に依て支持し、2本の Mo 線に依て懸吊する。C型の内部構造は、B型の漏斗の代りに黒鉛製の凝縮筒を附して、蒸發物の大部分をこゝに凝縮せしめる様にし、後報の分別真空熔融に使用した装置と同一構造である。第1圖に高周波式真空爐體の構造を示す。



A: Mo 吊手 B: 黒鉛製 Sn 凝縮筒
 C: 黒鉛製漏斗 D: 黒鉛製坩堝容器
 E: 黒鉛坩堝 F: Mo 遮熱筒
 G: 黒鉛製坩堝台 H: 中心保持具

第1圖 高周波式真空爐體構造

真空爐は第2圖の如くコックを介して水銀擴散ポンプ



A: 炭素螺旋爐 B: 高周波爐
 C: 水銀擴散ポンプ D: 水銀滴下ポンプ
 E: Orsat 装置 F: McLeod 真空計
 G: 送入氣體用水銀分離器 H: 油廻轉ポンプ

第2圖 氣體吸收實驗用装置の配列

水銀滴下ポンプ等に連結し、爐内の壓力は Mc.Leod 真空計により測り、坩堝の溫度は豫め標準電球を以て視窓硝子及びプリズムを通して補正された光高溫計を以て測る。吸収測定用氣體はガスビュレットより真空爐に通じコックの操作により自由に定量の氣體を送入、抽出出来る様にした。

c. 測定法

真空爐を所要の状態とし、組成既知の CO, H₂, N₂ 混合氣體の定量を真空爐内に送入し、5min 放置後真空爐と水銀擴散ポンプ間のコックを開き、爐内の氣體を抽出する。この間に發生すべき空値は豫め實測して捕集氣體量より差引き残部を抽出量とした。送入量と抽出量との差は真空爐により吸収されたものと考え吸収量とした。

(2) 實驗結果

a. 真空爐に蒸發物の殆ど無い場合

第1表 No.1 はB型爐に就ての測定結果である。器壁に蒸發物の殆ど無いときの坩堝溫度 1650°C に於ける真空爐の氣體吸収は極めて少い。

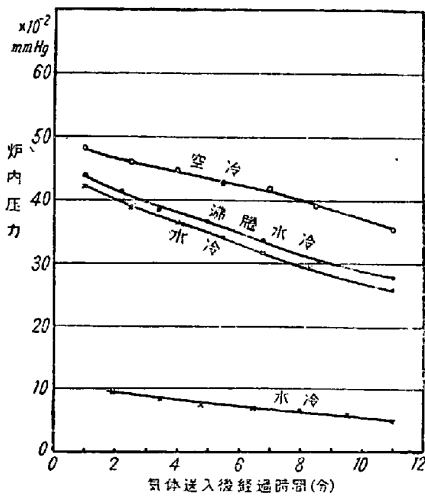
b. 真空爐の容器の壁に多量の蒸發物が存在するも爐を加熱しない場合

石英フラスコ内面に蒸發物が眞黒に附着したA型爐につき、室温に於て空氣を入れ、引續き 1×10^{-5} mm Hg迄排氣する。かゝる状態の真空爐は第1表 No.2 に示す如く氣體を吸収しない。

c. 蒸發物の被膜が真空爐の器壁に生成しつゝある場合

A型爐に於て坩堝溫度を 1700°C に保ち、坩堝中に炭素鋼を投入して充分排氣し、排氣コックを閉鎖して定量の氣體を爐内に送入し、爐内壓力の變化を測ると第3圖

の如く時間の経過と共に圧力が漸減する。真空爐の器壁を空冷すると、水冷と比べて曲線の傾斜がやゝ緩やかとなるが、沸騰水冷と冷水冷との間には差異が認められない。送入氣體量が微量の場合には、爐内の圧力は一定値に漸近する傾向がある。即ち真空爐内に蒸發物の被膜が生成しつつある状態に於て、爐内に氣體を停滞せしめるときは、氣體の量が比較的多量の場合には氣體は刻々に真空爐に吸収される。その吸収量は停滞せしめる時間の長い程多く、又真空爐の容器を水冷の方が空冷するより多くなる事を知る。



第3圖 真空爐内に氣體送入後の壓力變化

第1表 No.3 は真空爐の器壁を空冷したときの氣體吸収量の測定結果を示し、No.5~No.9 は器壁を水冷して氣體送入量を種々變えた場合の結果を示す。氣體送入量の少い程吸収される分の比率が大となる。

d. 真空爐の氣體吸収に及ぼす Sn の影響

第1表 No.4 は No.3 と、又 No.10 は No.5~No.9 とほぼ同一條件に於て、坩堝中に Sn を添加した場合の氣體吸収を示す、Sn は氣體吸収量を減ずる効果がある。

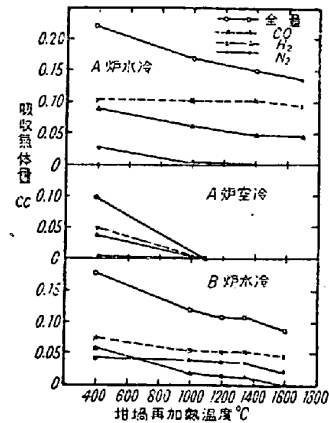
e. 真空爐の溫度降下による氣體吸収

真空爐を 1650°~1700°C に於て排氣し、次に加熱電流を切斷し、坩堝溫度がおよそ 500°C 以下となるまで排氣を続け乍ら冷却する。次に排氣コックを閉鎖して氣體を送入し、5min 後抽出を始める。約 10min の抽出にて爐内壓力は 1×10^{-5} mmHg 以下となり全く氣體の抽出が停止する。第1表 No.11~No.15 はこの方法に依て測定した真空爐の溫度降下起因する氣體吸収を示す。

溫度降下による氣體吸収は、真空爐の容器壁冷却の方法 Sn 添加の有無に拘らず起ることが認められる。

f. 真空爐の溫度降下による吸收氣體の再加熱による放出

真空爐の溫度降下に起因する吸收氣體は、爐の溫度を再び上昇せしめると一部又は全部が放出される。第4圖はその状況を示し、器壁を空冷した真空爐に於て、坩堝溫度 1100°C に再加熱すると吸收された氣體の殆ど全部が放出される。之に反し器壁を水冷した場合には、最初の排氣溫度まで、再加熱しても、吸收氣體の一部は依然として抽出されない。



第4圖 溫度降下による吸收氣體の再加熱に依る放出

g. 放電による氣體吸収

高周波爐に於て、氣體吸收現象緩和の目的又は試料を低溫度にて熔融する目的に、Sn を坩堝中に投じたり、或は多数の試料を分析して器壁が多量の蒸發物に覆われると、この蒸發物の被膜を通して放電が誘起される。かかる場合には爐内の壓力が低下し空試験値が激減する。第1表 No.16 はB型爐に於ける一例で、分析の目的に致命的な吸收現象の起ることが知られる。依て蒸發物による放電の生じ易い水冷式高周波爐に於ては之を防止する工夫が望ましい。

C型爐はB型爐の坩堝上に黒鉛製凝縮筒を附加し、蒸發物の大部分を凝縮筒内面に附着せしめ、放電の防止と蒸發物が比較的高溫部に凝縮する如くして氣體吸収の軽減を圖つたものである。第1表 No.17 はC型爐の坩堝中に約 30g の Sn を投入して 1650°C に於ける氣體吸収、No.18 は同じく 1200°C に於ける氣體吸収の測定結果を示し、B型爐の如き甚しい吸收現象が認められない。

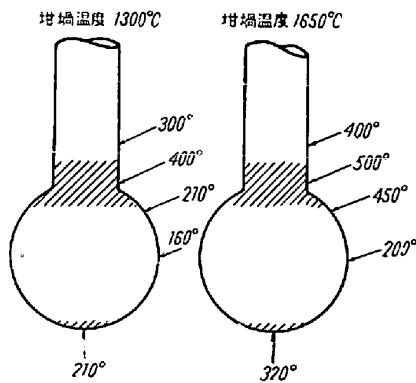
h. 真空爐の器壁溫度

真空爐容器の溫度が氣體吸収に影響するから、器壁溫度を測定した。第5圖はA型爐に就き熱電對式表面溫度計を以て器壁外面の溫度分布を測つた例である。器壁空

第1表 真空爐の氣體吸收に関する實驗結果

實 番 驗 號	實 驗 條 件				送 入 氣 體 cc				
	爐	溫度 °C	時間分	抽出時間分	器 壁	Snの有無	總 量	CO	H ₂
1	B	1650	5	15	水 冷	無 し	3.05	2.34	0.71
2	A	室 溫	//	10	空 冷	//	2.97	2.40	0.52
3	//	1650	//	45	//	//	1.82	1.58	0.17 ₉
4	//	1650	//	30	//	添 加	1.43	1.24 ₁	0.13 ₉
5	//	1750	//	15	水 冷	無 し	2.62	2.29	0.22
6	//	//	//	//	//	//	2.09	1.83	0.17
7	//	//	//	//	//	//	1.89	1.65	0.16
8	//	//	//	//	//	//	1.12	0.93	0.10
9	//	//	//	//	//	//	0.58	0.51	0.05
10	//	//	//	//	//	添 加	3.07	2.69	0.25
11	//	//	//	10	空 冷	無 添	1.93	1.73	0.08
12	//	//	//	10	//	無 添	1.40	1.22	0.13
13	//	//	//	10	水 冷	無 添	2.23	1.88 ₅	0.31
14	//	//	//	10	//	無 添	2.74	2.53	0.16
15	//	//	//	25	//	添 加	1.79	0.81 ₆	0.83 ₄
16	B	1650	//	20	//	//	2.88	2.40	0.41
17	C	1650	//	20	//	//	2.88	2.15	0.70
18	C	1200	//	20	//	//	2.85	2.22	0.58

冷の場合坩堝溫度 1650°C に於て最高 500°C, 又坩堝溫度 1300°C に於ては最高 400°C である。フラスコ頸部は蒸發物が最も多量に附着するが、爐の輻射を強く受けて溫度も最高である。その内面に附着した蒸發物の溫度は更に高温となつていであらう、之に對して器壁を水冷すると、フラスコ外面は手に觸れて稍熱く感ずる程度で、冷却水溫は 40°C 以下である。



第5圖 真空爐の器壁溫度 (斜線部は最も多く蒸發物の附着する箇所)

[3] 實驗結果に對する考察

實驗の結果真空爐に於て氣體吸收が不可逆的に起るのは次の場合である。

1. 器壁の冷却方法に拘らず坩堝中に蒸發性金屬が含まれ且つその蒸發の繼續に十分な溫度に加熱されているとき。
2. 高周波加熱式真空爐に於て爐内の蒸發物間に放電現象の起るとき。
3. 真空爐の溫度を降下したとき (特に器壁を水冷し

た場合に著しい)。

之に對し次の場合には不可逆的氣體吸收が認められない。

4. 真空爐を一定溫度に保ち器壁に蒸發物の無いとき
5. たとえ蒸發物が存在しても、室溫に於て排氣された真空爐に於て爐を加熱しないとき。

第1及び第2の氣體吸收は、真空熔融法による鐵鋼試料の分析に障害を興える。Sn の添加に依て第1の吸收が輕減されるが、高周波爐に於て爐の構造が不適當であると第2の吸收が助長されて Sn は寧ろ有害となることがある。第4に明らかな如く、真空爐を 1650°C に保持したとき黒鉛、石英硝子、Mo 等の爐内構成材料は氣體を吸收しない。又第5に示す如く真空爐内に附着した蒸發物は室溫にて排氣され且つ室溫に保たれる限り氣體を吸收しない。蒸發物の大部分が附着する器壁を強水冷して室溫近くに保持しても第1の如く器壁に蒸發物の被膜が刻々に生成しつゝある條件に於て強い氣體吸收の認められるのは、器壁を強水冷した真空爐の氣體吸收が既に器壁に存在する蒸發物に依らず、刻々に蒸發し器壁等に凝縮する蒸發物に起因する證左である。

真空爐の溫度を降下して起る氣體吸收は、分析に先立つて真空爐を排氣するとき、排氣溫度が分析溫度より高いと問題になる。殊に分別真空熔融法の如く試料を數段階の溫度にて熔融するときは、裝置の溫度降下による氣體吸收と再加熱による氣體放出特性を吟味する必要がある。この目的には器壁を空冷した真空爐が適當である。真空爐の溫度を 1650°C より 500°C 以下に降下させたときに起る氣體吸收は、爐内の氣體と接觸する面の溫度

吸 收 気 體 cc					摘 要
N ₂	總 量	CO	H ₂	N ₂	
0.00	0.02	0.02	0.00	—	器壁に蒸發物の附着しない場合
0.05	0.00 ₅	0.00	0.00 ₅	0.00	
0.06 ₁	0.18	0.16	0.02 ₃	-0.00 ₃	器壁に蒸發物多量にあり、室温にて排氣して室温に於けるガスに吸収
0.05	0.07	0.06 ₉	-0.00 ₁	0.00 ₂	
0.11	1.27	1.07	0.15	0.05	炭素鋼約25g 投入し十分排氣した後のガス吸収
0.09	1.07	0.92	0.09	0.06	//
0.08	0.83	0.69	0.11	0.08	//
0.04	0.72	0.68	0.06	-0.02	//
0.02	0.41	0.39	0.01	0.01	//
0.13	0.19	0.17	0.02	0.00	//
0.07	0.15	0.15	0.00	0.00	//
0.05	0.13	0.10	0.02 ₅	0.00 ₅	爐の溫度降下に依るガス吸収
0.03 ₅	0.22	0.10	0.09 ₅	0.02 ₅	//
0.00	0.10	0.06	0.04	0.00	//
0.14	0.18	0.07 ₄	0.06 ₅	0.04 ₁	//
0.07	1.30	0.98	0.31	0.01	//
0.03	0.15 ₅	0.00 ₅	0.15	0.00	爐内に放電現象が認められる
0.05	0.08	0.00	0.08	0.00	爐内の放電現象なし

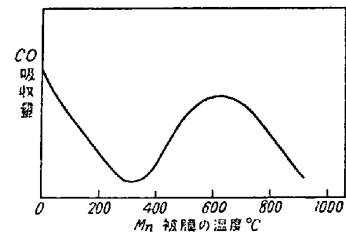
が降下して吸収能を増す爲に起ると考えられるが實驗の示す如くこゝにも器壁冷却の影響が強く表われる點より、主として器壁に附着した蒸發物自身の溫度變化に原因があると判断される。蒸發物が Mn を主とするときは、その CO 吸収能と被膜溫度の關係は Thanheiser によれば定性的に第 6 圖の如くである。若し圖の横軸に被膜溫度の代りに坩堝溫度をとるならば、器壁等の被膜溫度に部分的差異はあるも夫々の部分の CO 吸収能は第 6 圖の曲線を溫度軸に對して引延した形をとる。即ち第 7 圖に於て器壁空冷の場合は曲線 a b c に依て代表され水冷の場合は曲線 a' b' c' に依て代表される。今氣體に未飽和の蒸發物が生成された状態に於て坩堝溫度 1650°C より 500°C 以下に降下させたときの CO 吸収能は a にて示される。溫度を再び上昇させると、空冷の場合は極小吸収能を示す b 點に於て吸収した氣體の大部分を放出するが、水冷の場合は器壁の溫度が低いから極小點に至らず、最初の加熱溫度まで上昇しても c' の量だけ吸収が残ることになる。

真空爐の氣體吸収は本實驗の様に蒸發物の靜的氣體吸收特性の外に、吸收反應速度が問題となるが、真空爐を設計する目安として、器壁の溫度を b 點附近に保つことが望ましい。

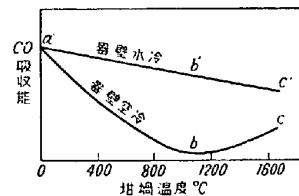
III. 結 論

炭素螺旋爐及び高周波爐に就て、真空爐の氣體吸收作用を主として器壁溫度の面から検討し、次の結果を得た。

1. 真空爐の氣體吸収は、主として真空爐容器の内壁等に附着する蒸發性成分の凝縮に伴つて起る。
2. 真空爐の溫度を降下させると氣體吸収が起る。



第 6 圖 Mn 被膜の CO 吸收特性



第 7 圖 溫度降下に依る氣體吸收の説明圖

3. 真空爐の容器の溫度は、氣體吸收量に影響し、器壁を水冷する事は望ましくない。

4. Sn を添加すると、炭素螺旋爐に於ては氣體吸收作用の軽減に役立つが、高周波爐に於ては Sn の激しい蒸發に依て誘起される放電現象の爲に、極めて強い氣體吸收作用が起る。之を避ける爲に Sn 凝縮筒を附した高周波爐は、分別真空熔融法に用いて有効である。

(昭和 27 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 矢嶋忠和: 鐵と鋼, 30 (昭 19) 34
- 2) S. Marshall, J. Chipman: A.I.M.E., Iron & Steel Div. (1937) 328
- 3) Thanheiser: J.I.S.I., 134 (1936) 359
- 4) Raine, Vickers, Sloman等は水冷を主唱している
- 5) 原 五六: 鐵と鋼, 35 (昭 24) 38