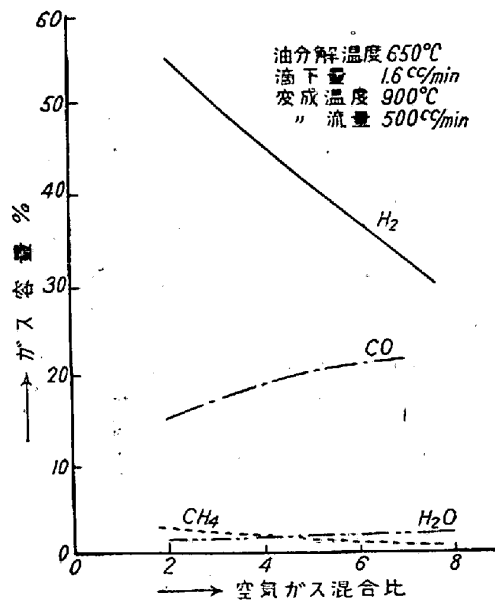


Hiroshi Ōi, Lecturer, et alius.

川崎製鉄 K.K. 葦合工場研究部

理 中山竜夫・工〇大井 浩



第 2 圖

CO₂は微量である。露点は空気量の変化に対しあまり変化しない。又ガス、空気混合比が同じでも軽油分解温度及び滴下量が変化すればガス組成も変化する。上記条件での滲炭実験の一例を示すとガス空気混合比が1:6.5附近ではCO₂ 0.1, O₂ 0, CO 21, CH₄ 1.5, H₂ 38%のガスが得られる。この組成のガスを用いて930°Cで2時間滲炭を行つた結果は第1表の如くである。

第1表より変成ガスの露点を下げると鋼の表面炭素量は増加する。ベンゾール By-pass 流量を増せば滲炭深さは大きくなるが或る量以上になれば鋼表面及び滲炭炉内に煤を析出し滲炭深さはあまり増加しない。

IV. 結 言

- 1) 軽油ガスに対する空気混合比を大にすればその変成ガス組成の H₂, CH₄ は減少し CO₂ は増加する。
- 2) 軽油の分解温度、分解速度を加減し適当に空気を混合したる後 900~1000°C にてニッケル触媒の下で変成する事により滲炭用搬送ガスが作られる。
- 3) 変成ガスの露点を調節する事により滲炭能力を加減出来る。
- 4) ベンゾール、その他の炭化水素添加量を加減して所望滲炭深さを得る事が出来る。

(69) 真空熔融法による鋼中酸素窒素分析に就て

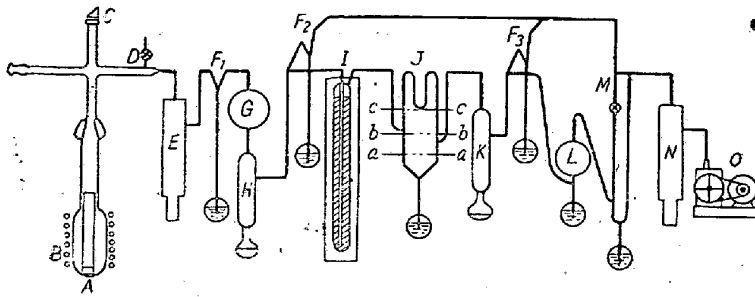
(On Determination of the Oxygen and Nitrogen in Steel by Vacuum-Fusion Method)

真空熔融法による鉄鋼中の酸素分析に就いて筆者等は先に報告を行つたが¹⁾、今回此の装置を改良し酸素及び窒素を同時に分析出来る如く改造を行つた。真空熔融により抽出せるガスを直ちに酸化銅で酸化し、抽出ガス中の H₂, CO を夫々 H₂O, CO₂ とし二重水銀U字管を用い液体空気中で凝結捕集し、酸化せずに残留せる窒素をテプラーで直接捕集して窒素含有量を算出する方法を採つた。此の方法によると、第一に抽出全ガス量より H₂, CO を引去つた残りを N₂ とする従来の方法に比し直接捕集によるため誤差が少いこと、第二に N₂ の分析は必要とせぬ時は O₂ のみを一日約 15 本の高効率で分析可能であるという利点がある。装置は製作が簡単で分析操作及び保守も簡便で従来の水銀滴下式の如き水銀による衛生上の問題もない。

I. 分析装置及操作

装置の概要は第1図に示す如くで、前報の酸素分析装置と異なる点のみを説明する。試料を熔融したとき放出するガスが石英管壁に蒸着した金属膜によつて吸着されるのを避けて急速に排気するために鋼製四段(E)とガラス製二段(H)の拡散ポンプと約 1l のガラス球 2 個(G)を設けた。枝管(D)は酸化銅の酸化力試験の為精製 H₂ 添加用活栓を通じ、水素精製用の Pd 管、H₂ 貯槽、圧力計、毛細管活栓等に連結しているが本図では省略した。(L)(M)はテプラー及びマクレオド計の役目をするガス捕集及び測定装置でLは約 350cc の球 2 個を使用し(M)にガスを送り込んで測定する。(K)はガラス製二段拡散ポンプで残留ガスを完全に(L)の球に送り込む働きをなす。

分析操作は始めにガス分析用に調製せる試料を枝管に並べ、石英管に黒鉛坩堝を設置する。次に総ての真空ポンプを作動させて装置全体の排気を行い 10⁻⁴mmHg 以下の圧力とする、一方酸化銅は 350°C に加熱しておく。20KVA 水銀間隙式の高周波を共振させ黒鉛坩堝を 2000°C 以上に加熱し 2~4 hr 保持し所謂坩堝のガス抜きを行う。ガス抜きが終了すれば坩堝の温度を 1800°C に下げてブランクテストを行い、充分低いブランク値を得たならば分析を開始する。カットオフ F₂ F₃ を閉じ(J)の水銀を(b-b)迄上げU字部を液体空気の入つた魔法瓶で冷却しておく。枝管より磁石で試料を黒鉛坩堝に落とすと直ちに熔融してガスを発生する。このガスは(E)



- A 透明石英管
- B 高周波コイル
- C 覗 窓
- D 精製水素添加活栓
- E, N 鋼製四段擴散ポンプ
- L テプラーガス溜
- O 回轉眞空ポンプ
- F₁, F₂, F₃ 水銀カッタオン
- G ガス溜用ガラス球
- H, K ガラス製二段擴散ポンプ
- I 酸化銅トラップ及加熱爐
- J 二重水銀U字管
- M マクレオド計

第1圖 装置の概要

(G) (H) により (I) に送られてここで酸化された H₂O, CO₂ は (J) のU字部に凝結される。15min の抽出が済めば (F₁) を閉じ (J) の水銀を (a-a) 迄下げ凝結捕集されなかつた残留ガス、主に N₂ を (L) に送り (L) の球の水銀を数回上下して (M) に捕集し N₂ を測定する。次に (J) の水銀を (c-c) 迄上げ魔法瓶を外し CO₂ を気化させて圧力を読取る。両者の測定が終れば (F₁, F₂, F₃, M) を開き (J) の水銀を (a-a) 迄下げて約 2min 間排気した後次の分析にかかる。分析終了後石英管は硝酸及び時々弗酸で洗滌し酸化銅は加熱したまま空気を通して数時間酸化させる。

II. 分析値

(イ) ブランク値

試料採取量を 4g としてブランク値は O₂=0.00043% N₂=0.00013% で充分低くその変動も僅かでブランクテストは第一試料分析の前後及び試料 4~5 本毎に一回行えば充分であつた。

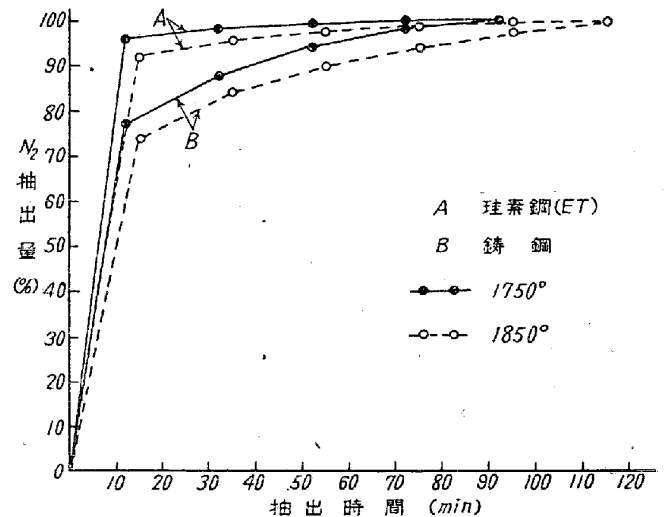
(ロ) 酸化銅の酸化力

発生ガス中の H₂, CO が酸化銅で完全に酸化されぬ場合は酸素の値が低過ぎ窒素の値が高くなる恐れがある。この酸化率と酸化銅の酸化力を時々試験するため精製水素一定量を送り酸化を試験せる結果 98.5~99.3% の酸化率で酸化は殆んど完全であつた。酸素に就いては酸素量既知の標準試料を時々分析して結果を検討する。

(ハ) 抽出時間

鋼中の酸素分析には 12 分の抽出時間で充分であつたが、窒素定量の結果が試料の種類により蒸溜法による分析値に比し、しばしば低い値を示し良く一致しないことがあつた為、抽出時間と温度を変えて抽出の進行状態を

調べた。即ち一定温度で 20min 毎に熔融試料よりのガスを捕集し放出ガスがブランク値に等しくなる点を抽出完了と見做した。著しい例としては 4% 珪素鋼と Si 1% を含む鑄鋼の結果を第 2 図に示すが 72~115min かつており、大部分は初期に放出されるが分解完了迄にはかかる合金鋼では相当時間のかかる事を示している。此の様な現象は Al 0.3% 以上を含む鋼に就いても認められ分析を行うに当り予め抽出時間の撰定に検定が必要となる。抽出温度に関しては特に著しい影響は認められなかつた。以上の特別の場合を除き普通炭素鋼は 15min の抽出で酸素窒素共に満足な結果が得られた。窒素分析値の蒸溜法との比較を第 1 表に示すが良好な一致を示



第2圖 窒素抽出量と抽出時間の關係

第1表 窒素分析値の蒸溜法との比較

	蒸 溜 法	眞空熔融法	
		1	2
リムド鋼	0.0040	0.0033	0.0039
キルド鋼	0.0036	0.0035	0.0033
電解鐵塔製試料	0.0056	0.0055	0.0057
同 上	0.0207	0.0193	0.0204

し再現性も満足す可きものであろう。尙 H₂ は試料重量が少いたため良い精度を望めぬため分析は行わなかつた。

(ニ) 坩堝蓋の使用効果

酸素の含有量の高い試料、特に 0.04% 以上になると熔融の際甚しく火花が飛び試料が小さい粒子となつて飛散しこの粒子中に酸素が残留していないか疑問に思われる。よつて鎖で上下出来る黒鉛製の坩堝の蓋を作製し試

料を投入後直ちに蓋をして火花の坩堝外への飛散を防止した。第2表に蓋を使用した場合と使用せぬ場合の同一試料を連続して分析した結果を示す。蓋を使用した方が相干高い値を示す傾向にあり酸素含有量の高い試料には蓋を使用する方が合理的だと考えられる。

第2表 坩堝蓋の効果

	蓋使用セズ	蓋 使 用
酸 素 分 析 値	0.0211	0.0247
	0.0343	0.0345
	0.0617	0.0657
	0.0539	0.0522
	0.0348	0.0362
	0.0468	0.0470

III. 結 言

以上の結果を総括すれば

1. 本法によると N_2 を直接捕集するため誤差が小さい。
2. 酸化銅をテストして酸化を完全にすることが出来る。
3. 普通炭素鋼は抽出時間 15min で充分であるが、Si, Al を含む合金鋼は抽出時間を長くせねばならない。
4. 窒素の分析値は蒸溜法と良く一致し再現性も良好である。
5. 高酸素含有量の試料には坩堝に蓋をして火花の飛散を防止す可きである。

文 献

- 1) 今井, 中山, 大井: 鐵と鋼, 38年 第10號, 日本鐵鋼協會第44回講演大會大要 p.p. 199~201

(70) 眞空熔融法による酸素分析方法並に鑄物用銑鐵の酸素について

(On Determination of the Oxygen in Iron and Steel by Vacuum-Fusion Method and the Oxygen Content of Pig Iron)

Yoshikazu Takahashi, Lecturer, et alii.

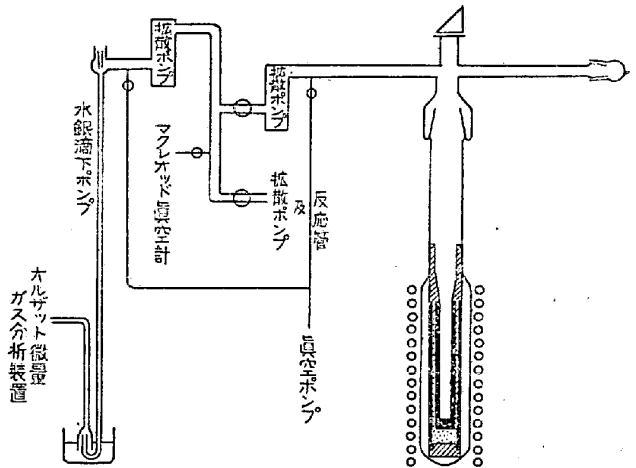
富士製鐵広畑製鐵所 工〇高橋愛和
工神原健二郎・工国武隼人

広畑製鐵所に於いて鉄鋼中の酸素分析を始めて既に成りの月日を経過しその間種々改良を加えてその目的を果すに満足すべき成果を得て現在熔銑, 熔鋼, 鋼材等各種の試料の酸素の検討に活用している。その装置と分析方法更に現在色々問題にされている鑄物用銑鐵の酸素

について一, 二の結果を報告するものである。

I. 装 置

装置の撰採に當つて従來の方法を検討せる結果成可く簡単な操作により十分な精度を得ること, 及び従來の学振水素分析法との關聯性等を考慮して次の如く決定した。加熱には高周波電氣炉(水銀間隙火花放電式 20K. V.A.)を用い, 反応管としては Mc Geary etc 及び川崎製鐵の報告を参照し, とつくり型石英反応管の中に黒鉛坩堝黒鉛外套等をアルミナ支持台によつて保持せしめた。ガス捕集には2個の硝子製水銀拡散ポンプと水銀滴下ポンプを用い捕集せるガスの分析にはオルザット分析装置を採用した。第1図にその略図を示す。石英反応管には現在 65mmφ のものと 55mmφ のものを使用しその両方を連結してコックの切換により何れをも使用出来るようにして能率の向上をはかっている。黒鉛坩堝の上には黒鉛漏斗を置き坩堝と外套との間には細かい黒鉛粉を入れて断熱保温に役立たしめている。



第 1 圖

II. 分 析 方 法

黒鉛坩堝としては灰分 0.1% 以下のものを使用し先ず 2,000~2,100°C にて高真空中にて約 2 時間脱ガスを行い一応の目安を $1\sim 2 \times 10^{-4}$ としそれ以下に下つたら一度冷却する。黒鉛部分をそのまま洗滌せる反応管に移し一方試料はよく研磨し洗滌して枝管に並べる。一旦 2,000~2,100°C に加熱し上記の真空度となして分析温度迄下げ滴下ポンプに切換える。この時の真空度は $10^{-5} \sim 5 \cdot 10^{-6}$ である。次いで試料を順次落して分析温度を保持し乍らガスを捕集するが大部分のガスは 3~4 分で捕集され 10 分内外で $1\sim 2 \times 10^{-5}$ に達するので通常捕集時間は 10 分内外である。 $1\sim 2 \times 10^{-5}$ になると 10