

Table 1. Results of sand analysis of the surface and inner part of a Cons-el arc melted carbon steel ingot and its electrode. (Ex. 1)

Analysed part	Composition (%)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Surface (a)	0.0236	0.0015	0.0023	tr	tr
Inner part	0.0004	0.0003	0.0005	None	None
Electrode	0.0054	0.0003	0.0004	None	None

(Ex. 2)

Analysed part	Composition (%)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Surface (a)	0.0193	0.0007	0.0021	None	None
Inner part	0.0006	0.0004	0.0005	None	None
Electrode	0.0006	0.0004	0.0005	None	None

(Ex. 3)

Analysed part	Composition (%)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Surface (b)	0.0010	0.0003	0.0016	None	None
Surface (c)	0.0010	0.0004	0.0015	None	None

(a): The place to which the impurities adhere.

(b): The flat place in which the impurities were not recognized

(c): The same place as (b) otherwise than being rugged.

(1) コンセルアーク溶解は高温中の真空溶解であるため、蒸気圧の高い元素は減少する。溶解中の成分変化は蒸気圧とともに活量係数が影響し必ずしも蒸気圧に比例しないが¹⁰⁾、Mn では明らかに減少が認められる。

(第 1 報)

(2) Cu, Sn は比較的蒸気圧が高いがその減少は明瞭でない。この原因としては、溶解中に蒸発したこれらの元素が水冷銅ルツボ内壁に蒸着し、溶解の進行とともにふたたびこれが溶け込むためと考えられる。

炭素鋼 SS-41 のコンセルアーク溶解のルツボ付着物の分析を行なった結果 Mn, Cu, Sn がいちじるしく多く、Cu, Sn も蒸発していることがわかる。したがって、もし溶解中に湯面が上昇しなければ、これらの合金成分は普通のコンセルアーク溶解におけるよりも一層減少すると考えられるので、引出式溶解を行なった。その結果を Fig. 2 に示すが引出式溶解を実施したところは、Mn, Cu, Sn が減少しておりさきに述べた現象が生じ

ていることがわかる。

4. コンセルアーク溶解における反応時間について
本溶解法の性質上、湯面は短時間で凝固し、溶湯状態に保持される時間が短い。その時間は炉の大小、溶解条件によつて異なるが試験溶解炉(第 1 報参照)では平均保持時間が数分程度である。そのためこれまでのべた諸反応が十分進行しないうちに凝固するのであつて、第 1 報に述べた各種材料において、コンセルアーク再溶解により酸素、窒素がさらに減少すること、あるいは酸素含有量が理論値よりはるかに高いことの原因の一つと考えられる。

文 献

- 1) 的場幸雄, 万谷志郎: 学振 19 委, 5436 号 (1959)
- 2) Basic Open Hearth Steel Making, AIME (1951) 672.,
- 3) P. C. ROSSIN: Vacuum Metallurgy, Reihold Pub. (1958), 80.
- 4) J. F. ELLIOTT & M. GLISER: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Pub. (1960) 161, 162, 197.
- 5) 草道英武: 神戸製鋼 8, (1958) 1; p.3
- 6) 高尾善一郎, 草道英武, 八木芳郎: 鉄と鋼, 44. (1958)11, p. 1249.
- 7) W. W. DYRKACZ: Arcs in inert atmosphere and vacuum, J. Willey & Sons Pub. (1956) 97.
- 8) J. PEARSON & URSULA J. C. ENDE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175, (1953) 1, p. 52.
- 9) 2) に同じ 642.
- 10) 斎藤恒三, 川合保治: 日本金属学会誌, 24, (1960) 1, A10.

(81) クイックイマージョンにおける白金熱電対の劣化特性とその対策について

八幡製鉄所管理局

岡田芳太郎・岡田 小一・○中町 勝吉

On Characteristic of Deterioration and its Countermeasure of the Pt-Wire in the Quick Immersion Thermocouple.

Yoshitaro OKADA, Koichi OKADA and Katsukichi NAKAMACHI

I. 緒 言

白金熱電対の各種原因による劣化特性について各工場

における接点改良その他標準取扱い法より管理状態を検討し、それよりえられた結論を基にして、2, 3 の実験を行なった経過について報告するとともに、その防止対策として保護管構造および取扱い法の改善について述べる。

II. 浸漬型熱電対の管理状況

接点改良の時期および切捨長さは必要とされる許容限界精度によつて定められる。当所においては(素線 J. M. 製 S. h 製) 浸漬 15 回ごとに温接点部を切離し 1000°C 前後で約 5mm ガス抜きを行ない先端 20mm を切捨てている。この切替作業 5 回目つまり測温 75 回ごとに Pd 検定を行なっている。Pd-wire method は小型電気炉(等温帯 30mm) を用い電位差計によつて行なっているが、Pd 線 (Sh 製純度 99.99%) 0.5mm, 長さ 7mm 水平接続にして検定精度は 10 μV (0.5~1.0 deg) の再現性がえられている。

III. 白金線の劣化特性

1. 工場間における劣化傾向

H. S. T. K. L. D. 各工場の最近2カ月における劣化状況を Pd 点補正值で示すと、3 deg 以内をH工場は 70%, K. L. D. 工場などは 47%と大差あり、6 deg 以上を示すものがH工場の 3%, L. D. 工場 5% に対してK工場は 16% を示している。このように測熱温度範囲、接点改良時期、測熱後急冷の有無、保護管の構造などによつて劣化部位の長さ、程度などが異なっている。Fig. 1 は Pd 点較正による温接点よりの切捨長さとの関係を示したもので許容補正度(deg) によつて Pt 切捨量が異なりまたサンプルの経歴による劣化度の差がいちじるしい。

2. Pt 線の脆化実験

温接点付近で発生する断線事故の原因は絶縁物などによる物理的疵、あるいは高温雰囲気など、化学的影響が考えられる。諸文献^{1)~4)}によると Pt 線断線の原因は

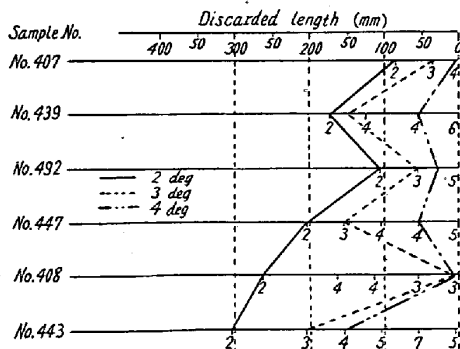
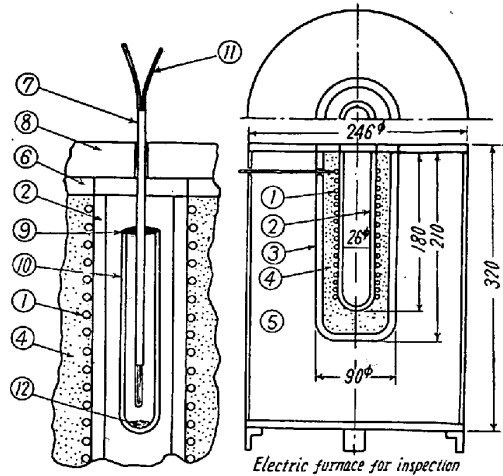


Fig. 1. Relation between the discarded length and correction.



- ① Heater (Pt-wire)
- ② Bobbin
- ③ Tammann tube
- ④ High-Al powder
- ⑤ Isolite N-6
- ⑥ Shell
- ⑦ Insulating tube
- ⑧ Outer cover
- ⑨ Refractory for air seal
- ⑩ Silica tube
- ⑪ Test couple
- ⑫ Carbon Powder

Fig. 2. Apparatus for Pt-wire contamination test.

還元性雰囲気の中で耐火物、接着剤または石英管中の SiO₂ が還元されて融点の低い合金を造ること、すなわち Pt-Pt. Si の共融点にある結晶粒界の膜は 1200°C で溶けて断線の原因になるといわれている。この雰囲気による助成の影響を調査した。

実験方法はテストカップルの先端に外径 9mm 長さ 90mm の透明石英管をかぶせ、その底部に C 粉末を入れ上部を外気と遮断し還元性雰囲気を造り 1580°C まで昇熱した。断線までの経過時間は 1~6 分の範囲で昇熱中あるいは検定炉より引出し空冷中 Pt 側は熱接点に近く、PR 側はやや遅く離れた位置で断線する傾向が多い。とくに遮断剤として黒鉛系エバタイトを使用した場合は絶縁管表面に黒鉛化の現象いちじるしく劣化もひどく、これをハイアルミナ系に代えただけで表面および破断面の状況が異なっている。なお破断部分を切捨て熱起電力を測定したところ標準カップルに対して -2~-6 deg の低下を示した。

これに対し同じ素線の Pd 接続周辺に黒鉛系エバタイト、あるいは水ガラスを塗布しタンマン管中に直接挿入し酸化性雰囲気での影響を測定したが表面肌の状態および熱起電力にも変化はほとんど見られなかつた。

これらの実験から白金熱電対の劣化断線は還元性雰囲気の強弱にのみ直接関係することが確認されたので熱接点周辺への C, SiO₂ を含む接着剤の付着および雰囲気の侵入にはとくに注意すべきである。

Table 1 は保護管内のガス分析を行なった結果で、ブローで吸引しているため、実際測熱状態の組成を示

Table 1. Chemical composition of gasses in the protecting tube.

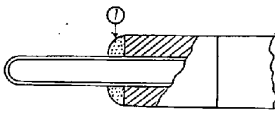
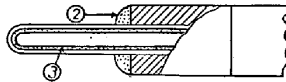
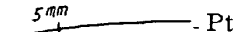

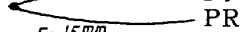
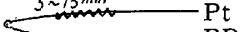
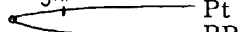
Analysis	(a)					(b)				
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂
Pick up										
Throughout insertion	1.0	16.0	2.6	0	80.4	0.4	20.2	0	0	79.4
7 s after submerge	3.4	16.0	2.0	0.3	78.3	1.0	19.6	2.6	0	76.8
14 s after submerge	3.0	16.0	7.0	1.4	72.6	0.4	20.0	2.0	0	77.6
Throughout extraction	1.6	17.8	3.4	1.1	76.1	1.0	18.6	0.6	0	79.8
After cooling	0.8	17.2	1.2	0	80.8	2.0	18.0	0	0	80.0
Condition	① Use of the black steel pipe and evertight (silicious refractory cement) 					② Use of the calorized steel pipe and aluminous refractory cement ③ Plaster 1.5mm high-Al inside silica tube 				

Table 2. Spectroscopic analysis of the Pt-wire of P.R thermocouple.

Sample No.	Conditions	Sampling section	Rh	Fe	Mn	Si	Mg	Ca	Al	Cu	Pd
1	Rupture (a)	 Pt	—	—	—	—	+1	—	/	/	/
2	High corrective value	 Pt	+1	—	—	+1	+3	+2	+1	+2	+1
3	Become stained in black	 Pt	—	+2	—	+1	+1	—	/	/	/
4	Adhesion of impurities	 Pt	—	+1	+1	+2	+3	+1	/	/	/
6	Rupture (b)	 Pt	—	+1	—	+2	+2	+1	/	/	/

Note: Sample No. 1 obtained by 7th immersion according to Pd-wire method.

Sample No. 2,3,4 and 5 obtained by about 74th immersion according to Pd-wire method.

さないが各時期を通じて a は b より O₂ が少なく CO が多い。これは保護管先端構造よりくる C 系の反応と見られとくに溶鋼浸漬中は H₂ も検出されている。一方 b は反応が少なくなっている。これは C 系接着剤を使用していない点、また石英管内に内塗りされたアルミナ皮膜が気孔を少なくするために役立つことも考えられる。以上のように素線周囲に還元性ガスが発生する原因をできるだけ取除くよう先端構造も改良されねばならない。

Table 2 は使用された熱電対の Pt 側についての分光分析を行なったもので No. 1 (a) は絶縁碍子の疵から急冷による断線と判断され、(b) は前述の脆化による状態と見ることが出来る。No. 2 は起電力低下が 110 μV (8 deg) におよぶもので Rh の移行および Pd の混入現象が起つている。No. 3, 4 はスラグ系に近いもので No. 4 は石英管底部に残留していた石英屑が溶融附着せるものと考えられる。

3. その他

- イ) 高温下における Pt 線連続加熱の影響
- ロ) ガス抜き方法の相違による熱起電力回復状況
- ハ) Pt 線の疵と劣化との関係
- ニ) 浸漬後のピックアップの急冷効果

IV. 結論および対策

白金熱電対の劣化特性について、Si の存在が高温還元性雰囲気によつてのみはなほだしく Pt への汚染、脆化を助長することが実験的に判明した。これは長時間使用された素線の不純元素の検出からも確認することが出来る。したがつてピックアップ先端構造は可燃物質および珪酸質の使用を避けることによつて Pt 線の寿命を長くし接点改良を従来の浸漬 15 回前後から 50~60 回にのばすことも可能となり、これら特性の把握によつて Pd 検定後の測定回数から補正值をスライドさせる方法も採用できるであろう。

なおこの問題については最近保護管と素線との間をセラミックで充填絶縁し気密状態にした AEROPAK が米国から発表されているがイメージ用としては実用段

階にいたっていない。

文 献

- 1) 岡田, 後藤: 白金族と工業的利用, (1956) p. 539.
- 2) 学振 19 委: 高温測定と溶鋼温度, (1960) p. 236.
- 3) H. V. SCHUBERT: Iron and Steel Eng. (1959) p. 91.
- 4) H. E. BENNETT, F. I. M.: Noble Metal Thermocouples. (1958) p. 31

(82) 高炉溶鉄にて製造せる鋼塊鑄型について

富士製鉄釜石製鉄所

○鳥取友治郎・松政 敬三・井上 俊郎

On the Steel Ingot Moulds Cast from the Blast Furnace Molten Iron.

Tomojiro TOTTORI, Keizo MATSUMASA
and Toshiro INOUE

I. 結 言

高炉溶鉄から、直接鋼塊用鑄型を製造することはキュポラ溶製のものに較べて、いちじるしく安価になることから、各所で研究実施されている。当所においても、数年前からこの方法についての製造試験を行ない、現在日常作業として実施しているが、本報告ではこれら実施によりえられた結果および 2, 3 の問題点について述べる。

II. 使用成績と結果の考察

Table 1 は、当所でもつとも多く使用している正角型 6 t 鋼塊用鑄型について、平炉用高炉溶鉄とキュポラ溶湯にて製造せるものの寿命の比較を行なつた 1 例である。

高炉溶鉄にて直接鑄造せるものはキュポラ溶解のものより、総平均で約 16% の寿命延長となり、原単位で見ると、キュポラ溶製のは 9.49 kg/t, 直接鑄造せるものは 8.20 kg/t となり、約 14% の低下となっている。さらに、その後の調査本数 205 本の実績では 8.15 kg/t の原単位を示し増々好成绩を収めている。

1. 化学成分と鑄型寿命

Table 2 は、鑄型製造に使用された平炉用高炉鉄およびキュポラ溶湯の化学組成の代表例である。

Table 2 にみられるごとく、直接鑄造に使用せる平炉用高炉鉄はキュポラ溶湯に較べて C, Mn, P, Ti 含量が高く Si, S が低い。

(1) C

高炉から出鉄される溶鉄の C は、飽和もしくは過飽和の状態にあり、高炉内で C 含量のコントロールはほとんど不可能である。これら溶鉄は温度降下とともに、多量のキツシュグラファイトを析出する。このために、直接鑄造せるものは鑄肌が悪くなりやすいが、C 含量および炭素当量と寿命との間にはいずれも明瞭な関係は認められなかつた。

(2) Si

平炉用高炉鉄の Si 含量は 0.2~1.2% 程度の範囲に

Table 1. Comparison of service life of ingot moulds cast from blast furnace iron and cupola iron.

Type of melting furnace	Position of use	Life	In pit			On car			Total average life of moulds		
			The number of investigated moulds	Life of moulds			The number of investigated moulds	Life of moulds			
				Max.	Min.	Aver.		Max.		Min.	Aver.
Cupola			125	131	58	97.5	107	156	71	113.9	105.0
Blast furnace			19	151	42	117.7	12	144	60	127.6	121.6

Table 2. Example of chemical compositions of open hearth pig iron and cupola iron for ingot moulds.

Kinds of irons		T.C.%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ti%
Open hearth	1	4.52	0.58	0.92	0.197	0.032	0.09	0.158
	2	4.54	0.61	1.01	0.218	0.033	0.11	0.150
	3	4.57	0.58	1.01	0.201	0.031	0.09	0.153
Average		4.54	0.59	0.98	0.205	0.032	0.10	0.154
Cupola iron		3.8±0.2	1.2±0.2	0.6±0.2	<0.1	<0.06	—	<0.1