

Fig. 8. Effect of alloying elements on corrosion loss of cast stainless steels in boiling 1wt% HCl.

以上の結果から、腐食の場合にはその組織よりも組成元素の種類と量によっていちじるしく影響されることが認められた。

#### IV. 結 言

1. オーステナイト+フェライト・ステンレス鋼の常温の機械的性質はフェライト量と次の式に示すような直線関係がある。フェライト量%を $x$ とすれば

$$\sigma_T (\text{kg/mm}^2) = 53.9 + 0.37x$$

$$\sigma_Y (\text{kg/mm}^2) = 16.5 + 0.56x$$

$$\sigma_B (0.002\%) (\text{kg/mm}^2) = 11.7 + 0.34x$$

$$\text{HB} = 118 + 2.4x$$

$$\delta (\%) = 66.8 - 0.63x$$

2. 同一フェライト量でも常温の機械的強度は  $\text{Si} > \text{Mn} > \text{Mo}$  の順に大きくなる傾向が認められる。

3. 800°C 高温短時間機械的性質および耐食性はフェライト量との間に一定の関係がなく、主として組成元素の種類とその含有量によって決定される。

#### 文 献

- 1) ACI Data Sheet CF-8
- 2) A. Z. LENA: Iron Age, 174 No.23 Dec. (1959) p. 228
- 3) Metals Handbook ASM, 8th Ed p. 436
- 4) 森岡 進: “不銹鋼” 日本金属学会, (1953)
- 5) J. M. BIALOSKY: CORROSION, 12 Feb (1956) p. 59
- 6) 中川龍一, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1505

## 真空溶融法におけるNおよびCOガスの抽出について\*

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—I)

小泉武二\*\*・津金不二夫\*\*・鎌倉正孝\*\*

On the Extraction of N and CO Gases by the Vacuum Fusion Method.

(Studies on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—I)

Takeji KOIZUMI, Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA

#### Synopsis:

The authors made some experiments to study the effects of various alloying elements on the analytical values of N and O in steels by the vacuum fusion method. Obtained results are as follows.

(1) As for the N gas, by the vacuum fusion the samples containing Cr, Mo, or V make the extraction incomplete and the values obtained are lower than those by the chemical (Kjeldahl) method. This is considered to be caused by the increase of N solubility in molten steels.

\* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年8月15日受付

\*\* 特殊製鋼株式会社

(2) As for the CO extraction, it is known that the samples containing Al or Mn give lower values and that the metal film condensed on the inner wall of apparatus adsorbs the CO gas. The authors analysed capsule shaped pure iron specimens to which Al or Mn were added and ascertained that the O values decreased quantitatively with increases of such elements.

The Mo-hood effectively prevented the formation of the condensed metal film and recovered O values. (Received 15 Aug. 1963)

## I. 緒言

鉄鋼中のガスの分析に真空溶融法を用いることは、古く1920年代から行なわれ、その後幾多の改良が加えられ、今日では、ごく一般的になっている。またこの方法による分析値が、各種のガス分析方法の基準として採用されていることは周知のとおりである。このように、相当信頼性があるとみなされている真空溶融法においても、まだ誤差の原因となり、あるいは真の含有量を求めるための障害となつている2, 3の現象が解明されずに残されている。その1つとして、試料に含有される元素のガス抽出におよぼす影響があげられる。著者らは、この問題について検討を加えた。試料溶解時のN抽出の傾向およびブランク値との関係を求め、さらに試料がCr, Vなどの、Nを安定化して溶解度を増加する元素を含有した場合について調査した。また、CO抽出に関しても古くから THANHEISER<sup>1)</sup>、米田<sup>2)3)</sup>、沢<sup>4)</sup>らによつて指摘されているように試料に含有される Al, Mn が O 分

析値に低値を与えることが良く知られている。これは試料溶融炉管内壁に生ずるこれらの金属の蒸着膜にCOガスが吸着するためであるといわれているが、その含有量との関連性も明らかでなく、また特にこの吸着を防止する方法とその効果についての発表はみられない。この点に関して Al, Mn 含有量と、O分析値の関係を定量的に把握する目的で純鉄に Al, Mn などを添加してその効果を調査した。さらにこれら金属の溶融炉管内壁への蒸着を防止するための Mo フードを使用して良好な結果を得た。

## II. 装置および実験方法

装置は定容測圧式(離合社製 SHO-I 型)真空溶融法ガス分析装置、および定圧オルザット式(学振型)真空溶融法ガス分析装置の2種類を使用した。Fig. 1, Fig. 2に両者の概略を示した。両装置の分析条件はTable 1に記した。

特徴としてあげられるのは定容測圧式装置で抽出ポンプのスピードが定圧オルザット式に比して2倍以上になつていること、およびガス抽出時間が約1/3以下になつていることである。

## III. Nガスの抽出について

鉄鋼中のNガスの抽出に関しては従来から各種の文献<sup>5)~7)</sup>にみられる通り、COガスより抽出が遅れる傾向がある。またそのために、分析値に関して信頼し得るとするものと信頼し得ないとするものとの2通りの文献がみられる<sup>8)10)</sup>。われわれはこの点に関して調査を行ない、さらにN溶解度を増加するCr, Vなどの合金元素の影響を、実際試料について実験した。

i) 定圧オルザット式装置において、ガスの抽出状況を調査するために、30minの抽出時間を前半20min

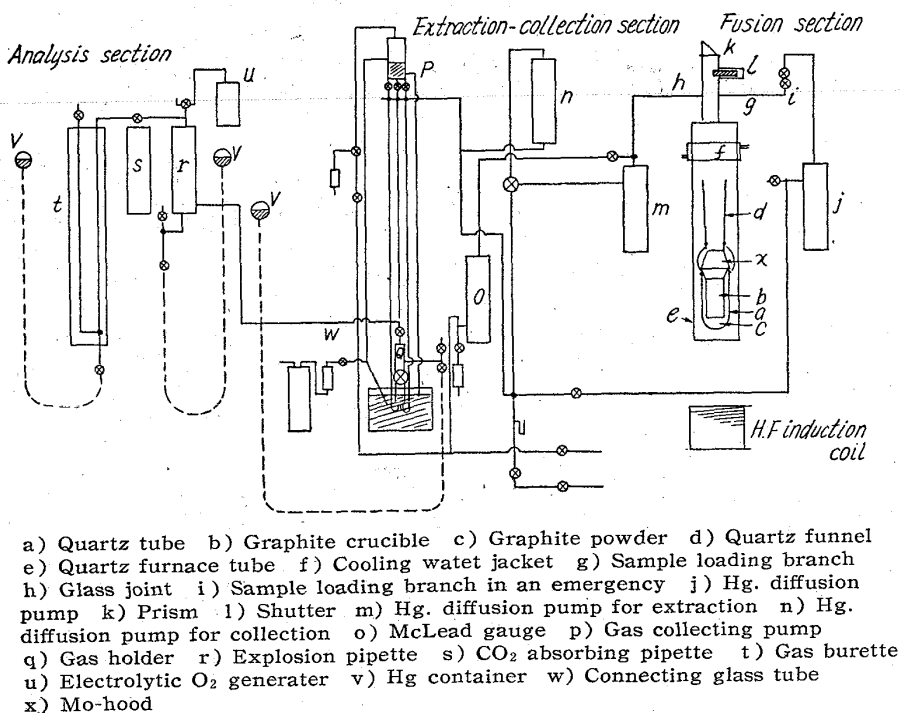
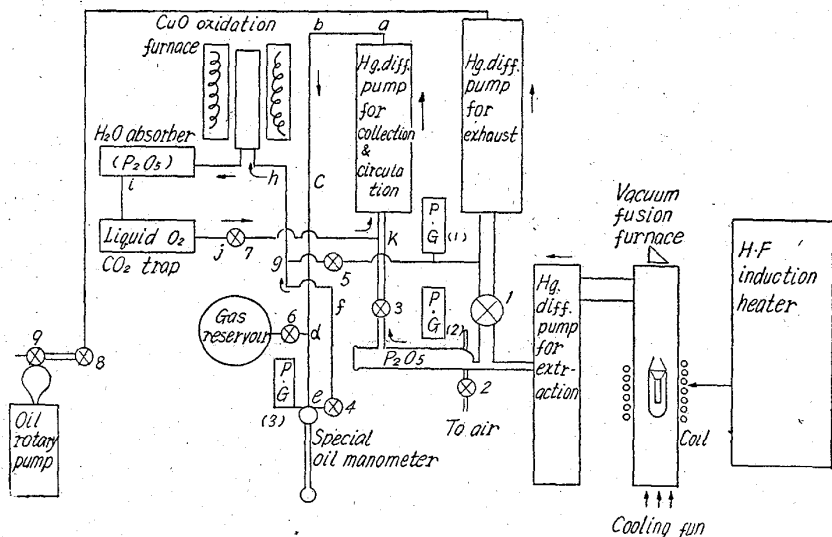


Fig. 1. Vacuum fusion apparatus for determining gases in metals (Constant pressure Orsat type)

Table 1. Comparison of apparatus and analytical conditions.

Apparatus	Graphite crucible		Diameter of quartz furnace tube	Velocity of extraction Hg. diff. pump	Sample weight	Extraction temp.	Extraction time
	Inner diameter	Depth					
Const. press. Orsat type	11 mm $\phi$	55 mm	(inner) 50 mm $\phi$	25~30 l/sec	3.5~4.0 g	(drop in at 1550°C) 1850°C	30 min
Const. vol. press. measuring type	18	65	(outer) 70	Max. 60	2.0	1850	5~8



1~9: Cocks, (1)(2)(3): Pirani gauge, a~k: Circulation path for analysis.

Fig. 2. Block diagram of vacuum fusion apparatus for determining gases in metals.

(Constant volume pressure measuring type)

後半 10min に分けて、それぞれの時間内に抽出される全ガスの成分組成を求めた。Fig. 3 に Cr 鋼の実際試料 (C 0.10, Si 0.35, Mn 0.62, Cr 13.10) 分析 10 回分の平均値を示す。単位は試料 1g 当りの抽出量とした。さらにこれらのガスの各 30min 抽出全量に対する割合をグラフに示したものが Fig. 4 である。

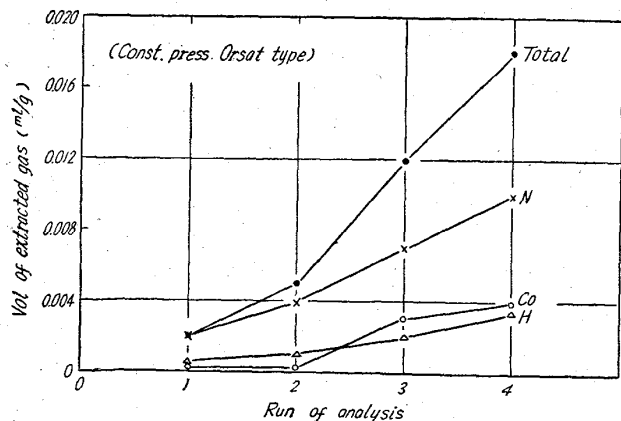


Fig. 3. Components of gas extracted in the last 10min of a reaction period. (Cr-steel)

これらのグラフから鋼中O分析のためのCO抽出は20minでほぼ十分であるが、N抽出は遅れ、試料投入前の真空度に回復するにはさらに10min以上を必要とすることが明らかである。また、試料投入順にしたがつてNの残留量が著増して、4番目試料では30minの全N抽出量の中18%が後半10minにできていくことがわかる。

ii) 定容測圧式装置において炭素鋼標準試料 (C 0.39, Si 0.29, Mn 0.70, P 0.008, S 0.009, Al 0.029) を用いて、通常の抽出時間の約2倍15minで分析を行ない、N分析値の投入順による変動を調べた結果を Fig. 5 に示す。

図中にキエルダール法による分析値を併記したが、投入第1番目の試料からすでに真空溶融法によるN分析値が低値を示していることがわかる。また、投入順にしたがいN分析値が減少していくことが明らかで、小鹿原、他<sup>7)</sup>が18-8ステンレス鋼について発表した結果と一致した傾向を示している。

iii) 定容測圧式装置におけるブランク値を実際試料について調査した。試料は炭素鋼標準試料の他 Cr, V 中

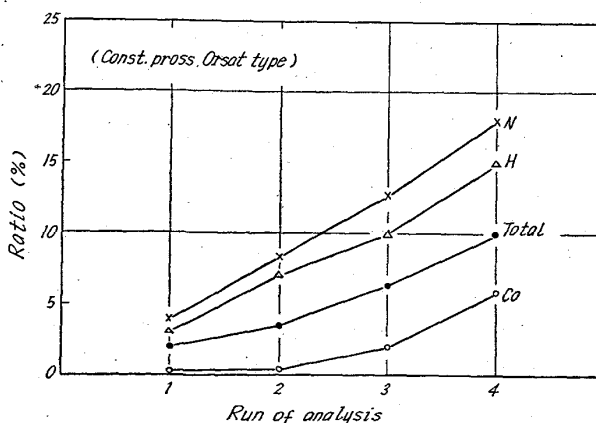


Fig. 4. Ratio of gas extracted in the last 10min of a reaction period to each total volume (Cr-steel)

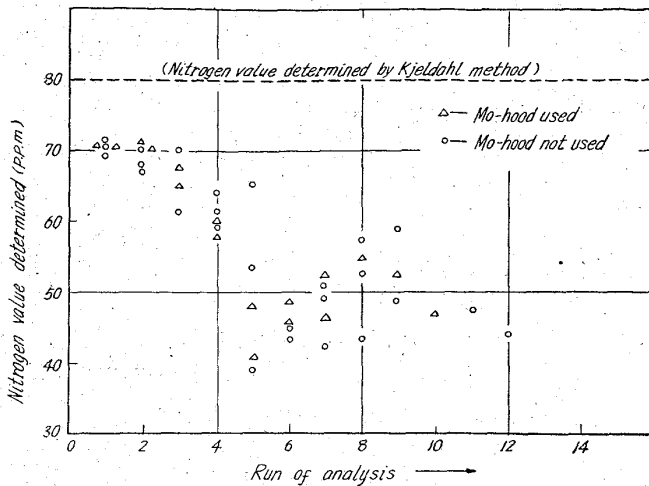


Fig. 5. Influence of the run of analysis on the nitrogen value determined (C-steel).

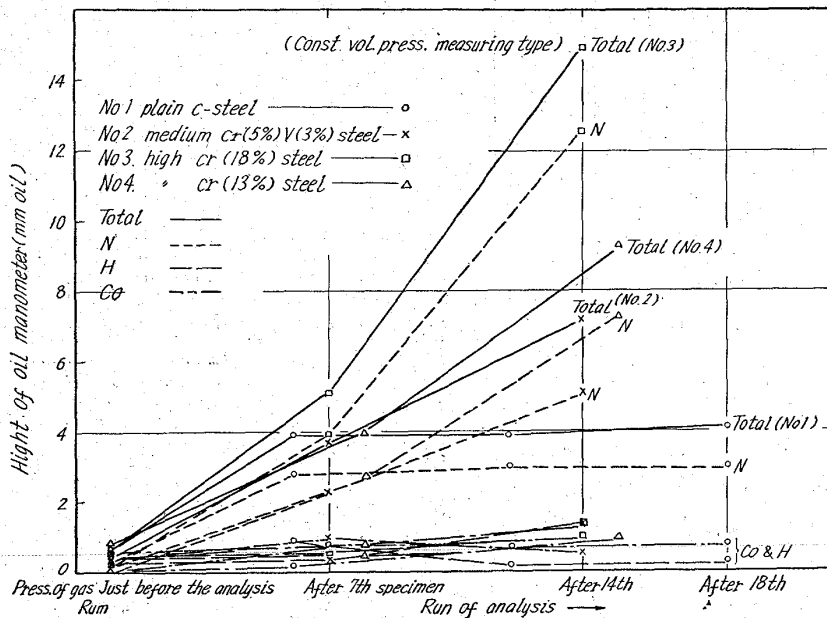


Fig. 6. Variations of blank gas composition according to the run of analysis.

Table 2. Chemical composition of ordinary samples used for blank test.

Spec.	Type of steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Cu	Co
No. 1	S-35-C Plain C-steel	0.30~0.40	0.15~0.35	0.60~0.85	0.030 max	0.030 max	0.25 max	0.20 max				0.30 max	
No. 2	SKH 3 Medium Cr, V and Mo-steel SKH 9	0.70~0.85	0.35 max	0.60 max	"	"		3.50~4.50		17.00~19.00	0.80~1.20		4.50~5.50
		0.75~0.90	0.35 max	0.60 max	"	"		3.50~4.50	4.00~6.00	6.00~7.00	1.80~2.30		
No. 3	SUS 27 High Cr-steel	0.08 max	1.00 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	8.00~11.00	18.00~20.00					
No. 4	SUS 21 High Cr-steel SKD 11	0.12 max	0.75 max	1.00 max	0.040 max	0.030 max		12.00~14.00					
		1.40~1.60	0.40 max	0.50 max	0.030 max	0.030 max	0.50 max	11.00~13.00	0.80~1.20		0.20~0.50	0.25 max	

合金鋼, 高 Cr 鋼などで成分含有量を Table 2 に示す。

これらを数個連続投入後に抽出時間と同じ 15min のブランクガスを捕集分析して, 成分組成を調査した結果を Fig. 6 に示す。なお図中 oil manometer の 1mm 圧はガス体 0.00576 Nml/mm である。

グラフから明らかなように試料投入順にしたがいブランク値が増加する。Cr, V を含有する試料では特にこの影響がいちじるしい。成分組成では H, または, CO ガスはほとんど増加せず分析値にも影響を与えない程度の微量である。これに反し, N は試料の投入が進むにつれて増加し, ブランク値増加の大部分が N の増加によるものであることがわかる。また, その増加が鋼種によつていちじるしい差がある。すなわち, 炭素鋼, Cr, V 中

合金鋼, 13Cr 鋼, 18Cr 鋼の順に N 量が多くなつていくことがわかる。Cr, V などが抽出を妨げ通常の 2 倍の抽出時間でも溶融試料からの分解放出が完全でなく抽出時間後も徐々に捕集されてくるものである。したがつて各試料の真空溶融法による N 分析値は低値を与えているものと考えられる。

iv) 標準(社内)試料について, 真空溶融法とキエルダール法による分析値とを比較した結果を Table 3 に示したが前者は定圧オルザット式, 定容測圧式両装置ともに低値になつている。

これは上記 Fig. 3~6 から明らかなように試料中の N が完全に抽出されず一部が坩堝内金属に残留するためと考えられる。以上 N 抽出に関して述べたが, 現

Table 3. Comparison of N values determined by the chemical (Kjeldahl) and the vacuum fusion method. (n=6~20) \*

Method		Sample	No. 2 Permaloy-50	No. 3 S-35-C	No. 4 SUS-27	No. 5 En 15
Chemical (Kjeldahl)			30 ppm	80 ppm	337 ppm	105 ppm
Vacuum fusion	Cont. val. Press. measuring	Mo-hood used	17.7"	58.0"	328.3"	30.7"
		" not used	19.3"	54.0"	274.6"	33.4"
	Const. press Orsat	Mo-hood used	—	45.2"	—	11.8"
		" not used	—	37.1"	—	27.4"

\* n: the number of test repeated.

在の分析条件および装置では、真空溶融法による各種鉄鋼のN分析値をN含有量とすることはできないと考える。

#### IV. COガスの抽出について

真空溶融法におけるCO抽出に関して合金元素 Al, Mn の与える妨害は周知の通りで種々の研究報告が発表されてきているが、定量的関係については未だ明らかにされていない現状である。本報ではこの点について調査するため、純鉄に Al, Mnなどを添加した試料を作成してO分析値を求めた。Fig. 7にMnおよびAlを添加したカプセル試料を示す。

これを溶融温度 1850°C の坩堝中に投入すると、ほとんど同時に溶融して Fe と Mn または Al が混合し各含有%の試料を分析すると同じ効果があると考えられる。なお、用いた純鉄試料および添加した Mn, Al の化学成分を Table 4 に示す。

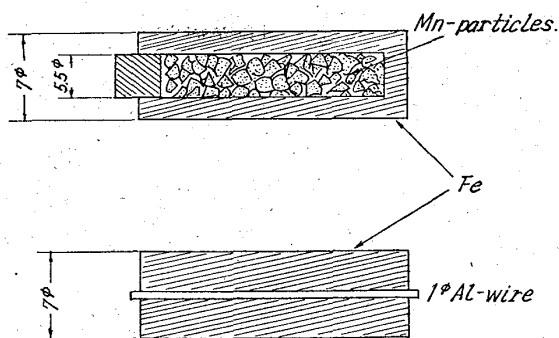


Fig. 7. Capsule sample.

Table 4. Chemical composition of sample Fe and Al, Mn (added)

No.	Sample	Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	Fe
1	Iron Mn Al		0.01 0.010	0.08 tr	0.03 99.92	0.007 0.002	0.011 0.028	0.02	tr	0.01	0.016 <99.9	0.018

純鉄試料のO含有量については定容測圧式で 110.2 ppm ( $\sigma=4.34$ ) 定圧オルザット式では 107.3 ppm ( $\sigma=7.45$ ) の値が求められている。

i) 実験は上記 Fe 試料に Mn, Al をそれぞれ 0.02, 0.5, 1.0, 1.5% 添加してO分析値を調査した。各含有%の試料は定容測圧式装置では、11~15個、定圧オルザット式装置では4個連続分析した。これにより求めた分析値の平均と各 Mn および Al 含有%との関係をグラフに示すと Fig. 8, Fig. 9 のようになる。

装置の差異にかかわらず、Al または Mn を添加したものでは明らかにその添加量の増加とともにO分析値が

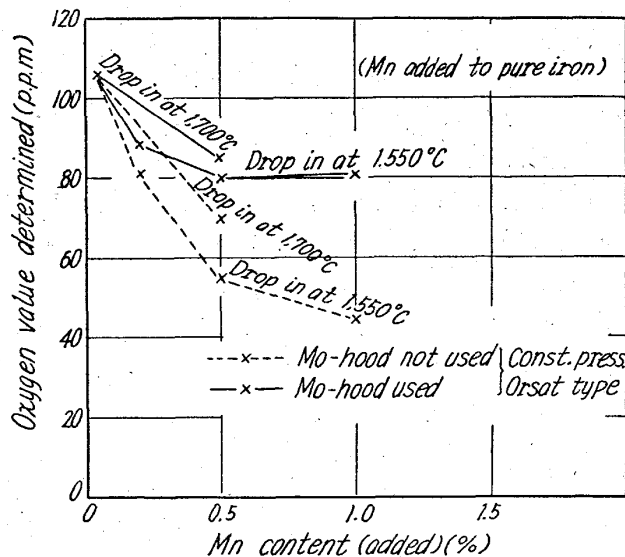


Fig. 8. Influence of Mn addition on the oxygen value determined.

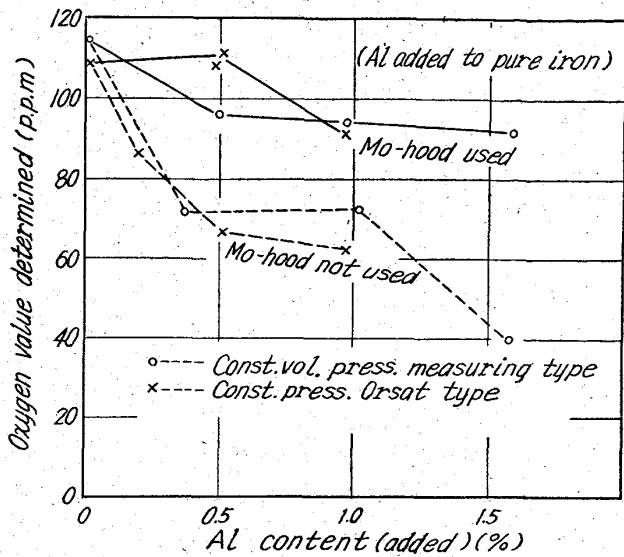


Fig. 9. Influence of Al addition on the oxygen value determined.

減少している。すなわち、Mn 1.0% 添加では、純鉄のO含有量の約40%まで、Al 1.5% 添加では、約35%程度まで減少していることが明らかである。また、Fig. 8のMn添加の影響は投入温度を1700°Cに変えるとわずかに高値を示し高温での反応によりCO放出の速度が増加したためと考える。

#### ii) Moフード使用の効果

上記のMn, Al添加によるO分析値への悪影響を防止するために、0.3mm厚のMoシートをFig. 10に示すように円錐状に切断組合せてフードを作成し、石英管にかぶせた。

分析条件は変更せず前項、i)と同様に純鉄にMn, Alをそれぞれ0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5%づつ添加してO分析値に与える影響を調査した。Mn添加に関してはFig. 8にAl添加に関してはFig. 9に、Moフードなしの場合と併記した。図から明らかのようにMoフードはMn, AlのCO抽出におよぼす悪影響を相当に防止する効果がある。目視観察によると、Moフード使用状態では溶融炉管内壁に附着する蒸着金属の量がいちじるしく減少していることがわかった。これはMoフードの部分に黒鉛坩堝内から蒸発してくる金属が大部分蒸着してしまうためと考えられる。したがって炉管内壁に蒸着する金属がいちじるしく減少し、CO抽出が改善されるものと思われる。従来からいわれてきた、炉管内壁の金属蒸着膜によるCOガス吸着が起こることが明らかである。なお、Moフード使用による効果は100%でなくMn, Alを添加したものは純鉄のO含有量に対して低値を与えることが図からわかる。この点に関してはさらに検討を加える必要があると考えられる。

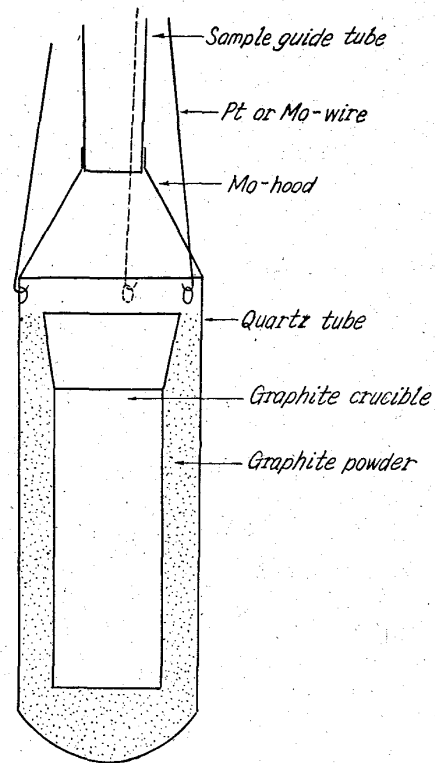


Fig. 10. Mo-hood in the state of use.

## V. 考 察

i) Nの抽出に関しては、炭素鋼のようなものでも(Fig. 5参照)現在の分析条件では完全に抽出し得ないことが明らかになった。Cr, V, Mo, MnなどN溶解度を増加する<sup>8)11)12)13)</sup>元素を含有する鋼種ではさらに抽出が遅れて不完全になることがわかった。しかるにこの点に関して、われわれの用いた真空溶融法の反応温度1850°Cは鉄鋼中のN化合物を熱とCによつて完全分解放出するに十分な条件であることがZ. M. TUROVTSEVA,他の計算に(Table 5<sup>8)</sup>)より明らかである。このことは鉄鋼中のNは分解温度の低いN化物としては存在せず、Cr, Vなどの含有により活量係数が減少して溶解<sup>11)~13)</sup>度が増加していることを意味する。一例として前川<sup>14)</sup>,他の溶鉄中へのN溶解度におよぼす影響を引用すると各元素0→5%の増加に対してVの場合、N溶解度は400→1500ppm, Crの場合400→750ppm, Mnの場合400→500ppm, Moの場合400→480ppmに増加する。したがってその放出がもつばら坩堝内溶融金属表面から真空器中への拡散に律せられる結果、Nの抽出に長時間を要するものと考えられる。もちろんこの場合、酸化物とCの反応によるCOガスの激しいボイリング、N溶解度を減少せしめる坩堝Cの溶解、またこれに伴う粘度の増加、上表層での粘稠炭化物の生成など複雑な副次的反応が作用するため一概に結論をつけることは困難である

Table 5. Pressure of N<sub>2</sub> (mmHg) for various mechanisms of decomposition of nitrides.

Mechanisms of decomposition	T°K	Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	VN	AlN	ZrN	UN	TiN	Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Thermal dissociation $\langle \text{Me}_x\text{N}_y \rangle_s \rightarrow x\langle \text{Me} \rangle_s + y/2(\text{N}_2)\text{gas}$	1800	$1.6 \cdot 10^8$	$1.34 \cdot 10^2$	83	$2.66 \cdot 10^{-1}$	$3.16 \cdot 10^{-8}$	$47 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$29.5 \cdot 10^{-7}$
	2000	$4.2 \cdot 10^8$	$2.05 \cdot 10^3$	$6.0 \cdot 10^2$	9.1	$3.16 \cdot 10^{-6}$	$25 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$
Me dissolves in iron bath: $\langle \text{Me}_x\text{N}_y \rangle_s = x\langle \text{Me} \rangle_{\text{sol.}} + y/2(\text{N}_2)\text{gas}$	1800	$1.6 \cdot 10^{12}$	$2.8 \cdot 10^7$	$6.05 \cdot 10^3$	$1.35 \cdot 10^4$	$1.52 \cdot 10^{-9}$	4.35	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$3.23 \cdot 10^{-3}$
	2000	$8.1 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^8$	$6.9 \cdot 10^4$	$1.62 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-1}$	$1.82 \cdot 10^{-1}$
Me forms carbide $\langle \text{Me}_x\text{N}_y \rangle_s + Z\langle \text{C} \rangle_s = \langle \text{Me}_x\text{C}_z \rangle_s + y/2(\text{N}_2)\text{gas}$	1800	$2.08 \cdot 10^9$	$3.4 \cdot 10^6$	$9.5 \cdot 10^7$	54.6	$4.25 \cdot 10^5$	$2.75 \cdot 10^3$	$2.08 \cdot 10^5$	3.38
	2000	$6.75 \cdot 10^9$	$9.7 \cdot 10^6$	$1.58 \cdot 10^8$	$1.04 \cdot 10^3$	$4.25 \cdot 10^6$	$1.25 \cdot 10^4$	$8.9 \cdot 10^5$	40.6

う.

ii) また, Nの炉管内壁蒸着膜による吸着については Table 3 にみられるように Mo フードを使用してもしなくても N 分析値に差がみられず, ほとんど影響がないと考えられ, 各種文献<sup>8)10)14)</sup>によつてもこのような現象はないものと思われる.

iii) 真空溶融法による N の分析に関しては上記の通り鋼中の Cr, V, Mn, Mo など N の活量を減少して溶解度を増加する元素の他, 2 次的に溶鋼の粘稠化などが加わつて溶融試料からの抽出が不完全になる. したがつて

a) N の活量を増加するような適当なフラックスまたは金層浴を用いて, ガス放出を促進し粘度の増大を防止する.

b) 律速段階と考えられる溶融金属表面からの拡散放出速度を上げるために抽出用水銀拡散ポンプの性能を良くする. などの点が考えられる.

iv) CO ガスの抽出に関しては, Al, Mn など添加した純鉄試料について, 分析した結果, Al または Mn が O 分析値に低値を与えることを明らかにした. またこれら妨害元素の添加量の増加に伴い O 分析値の減少量も増加することがわかり従来不明であつた Mn または Al の O 分析値におよぼす定量的影響をある程度把握することができたと考える.

v) 上記 Mn, Al などの影響を防止するため, 黒鉛坩堝をセットした石英管の上に Mo フードをかぶせて相当の効果を上げることができた, がまだ完全でないので日常作業においてこれら Al, Mn の有害元素を含有する鋼種について, 真の O 含有量を求めることは種々問題があると思われる. このことは肉眼的観察による炉管内壁の蒸着膜の減少と考え合わせると Al, Mn などを含む炉管内壁の蒸着膜が坩堝内から反応抽出してきた CO を吸着して O<sup>14)</sup>分析値を低下させるためと考えられる. この蒸着膜による CO 吸着の機構を調査するために, 各種の実験を行なつたので第 2 報で報告し, さらに O 含有量の真値を求めるために研究を進める予定である.

## V. 結 言

真空溶融法ガス分析装置による鋼中 N, O 分析実験を行ない, i) N の抽出に関する各種合金元素の影響を調査し, N 抽出が不完全になる理由を明らかにした. ii) O 分析に関しては鋼中酸化物と坩堝黒鉛との反応生成物 CO ガスが, 炉管内壁蒸着膜に吸着されることを明らかにした. 純鉄試料に加えた Al, Mn の量に比例して吸着量が増し, O 分析値に低値を与えることがわかつた. またこの蒸着膜を Mo フードによつて防止する実験を行ない, 相当の効果はあつたがまだ完全でないので, 蒸着の機構を調査するとともにさらに真の O 含有量を求める方法について研究を行なう必要がある.

## 文 献

- 1) G. THANHEISER, E. BRAUNS: Arch. Eisenhüttenw, 9 (1935/36), p. 435
- 2) 米田: 鉄と鋼, 43 (1957) p. 395, 949
- 3) 米田: 日立評論, 40 (1958) 8, p. 1019
- 4) 沢: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 567, 672
- 5) "The Determination of nitrogen in Steel" J.I.S.I Spc, Rep, No 62. B.I.S.R.A, (1958)
- 6) E. C. PIGOTT: "Ferrous Analysis" (1953)
- 7) 小鹿原, 岡本, 松本: 鉄と鋼, 47 (1960) 3, p. 110
- 8) Z. M. TUROVTSEVA & L. L. KUNIN: "Analysis of gases in metals" (1959) Publishing House of the Academy of Sciences of the U.S.S.R. (Authorized translation in English 1961)
- 9) D. L. GURNSEY, R. H. FRANKLIN, A. L. BEACH, & W. G. GULDNER A.S.T.M Special Technical Publication No. 222 (1957)
- 10) "The determination of gases in metals" J.I.S.I. (1960), Spc. Rep. No. 68. Soc. Anal. Chem
- 11) 前川, 中川: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 748, 972
- 12) D. SMITH, L. ESTWOOD, D. CARNEY & C. SIMS: "Gases in Metals" (1953)
- 13) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 47 (1961) 6, p. 841~852
- 14) A. L. BEACH, W. G. GULDNER: Anal Chem., 31 (1959) 10, p. 1722