

Photo. 1. Typical inclusions and macroscopic inclusion on the polished surface of test specimens.

には Photo. 1(b) のような、 20μ 以上の大型介在物が存在していた。

この大型介在物は Mn-Silicate の中に SiO_2 が凝集したものと考えられる。

20μ 以上の大型介在物は 400 倍、60 視野中に平均 17 個観察され、空気酸化によつて大型介在物が生成されることは明らかであるが、その構造、生成機構についてはさらに追究する予定である。

3.3 ガス成分の変化

[H] と [N] は Table 1 に示したような、注入中に増加し、空気中の水蒸気、窒素が吸収されていることがわかる。

4. 結 言

17-Cr ステンレス鋼中の非金属介在物におよぼす溶鋼の空気酸化の影響を光学顕微鏡観察、電解抽出した介在物の化学分析等を用いて調査した結果つぎのようなことがわかった。

(1) 溶鋼を空気中で注入すると鋼中の Si, Mn, Cr が空気酸化のため減少し、 SiO_2 , MnO, Cr_2O_3 が増加する。

(2) 酸素量は空気酸化により約 3 倍に、酸化物系介在物量は約 4 倍に増加した。

(3) 大型介在物は空気酸化により生成することを確認した。これは最終成品の表面性状に悪影響をおよぼすと考えられる。

(4) 注入中に溶鋼の酸化ばかりでなく、空気が捲き込まれるため、[H], [N] の吸収があつた。

文 献

- 1) 前川, 他: 鉄と鋼, 41 (1955) 6, p. 581
- 2) 伊藤, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1652
- 3) 伊藤, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 7, p. 1252
- 4) 辻, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1983
- 5) 鋼中非金属介在物写真集 (1964), 学振製鋼委編

(190) 液滴重量法による被覆アーク溶接棒のスラグの表面張力測定について

富士製鉄, 中央研究所

工博 高橋 愛和・工博 岩崎 巖
○加畑 長・小口 哲夫
On Surface Tension Measurement of Slag from Arc Welding Electrode by Drop Weight Method.

Dr. Yoshikazu TAKAHASHI, Dr. Iwao IWASAKI
Hisashi KAHATA and Tetsuo OGUCHI.

1. 緒 言

鉄鋼製錬あるいは溶接などにおいて、溶融スラグの表面張力の果す役割はきわめて大きい。

従来、溶融スラグの表面張力の測定方法として静滴法、輪環法、最大泡圧法などが広く用いられているが、著者らは YAKOBASHVILI らの報告¹⁾に準拠して、液滴重量法により被覆アーク溶接棒のスラグの表面張力の測定を試みたところ、この方法は操作が簡単でまた再現性もよいことが明らかとなつたので、ここに測定方法と測定結果の概略を報告する。

本実験は市販の被覆アーク溶接棒を一定温度に保持したタンマン炉で加熱、被覆剤が溶解して心線にそつて滴下する各滴の重量を測定して、表面張力を算出するものであり、溶接棒から溶解・滴下するスラグの表面張力を直接的に測定することができる利点があるが、本法を高炉スラグなどの表面張力の測定に適用するためには、あらかじめ線状のスラグ棒を作成しておく必要があり、この操作については現在検討中である。

2. 測定装置ならびに方法

Fig. 1 に示すように一定温度 ($1350^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$) に保つたタンマン炉に被覆アーク溶接棒を化学天秤に吊下げて挿入し、約 30~50 min 間 500°C 以下の温度で乾燥・焼成したのち 3~20 min 間隔にスラグが滴下するよう

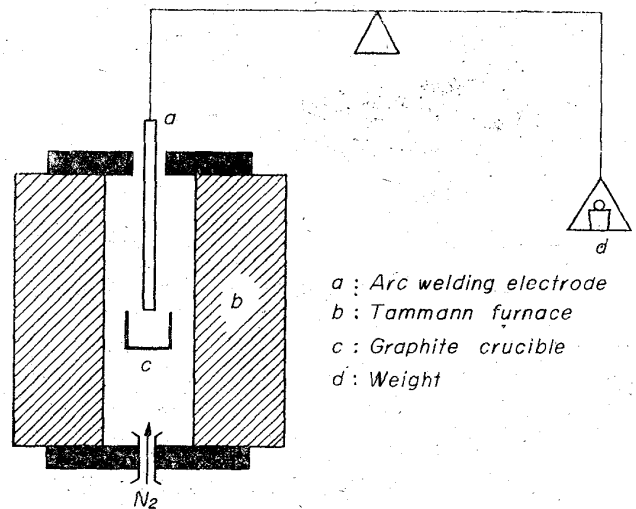


Fig. 1. Apparatus for measuring surface tension by drop weight method.

Table 1. Results of performance test and chemical composition of slags from arc welding electrodes.

Arc welding electrode	Operating characteristics						Chemical composition of slags					
	Start of arc	Stability of arc	Concent. of arc	Slag removal	Bead aspect	Fluidity of slag	SiO ₂	TiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MnO
Ilmenite type No. 1	8.0	7.3	7.0	8.0	7.2	7.0	22.34	15.58	6.04	23.37	—	19.87
No. 2	8.0	9.0	9.0	9.0	7.5	7.5	34.63	13.83	5.96	20.74	—	21.86
No. 3	8.0	8.0	7.5	8.0	7.0	7.0	20.96	15.54	4.71	23.31	—	16.24
Rutile type No. 1	10.0	9.5	9.5	9.0	9.5	9.0	16.06	31.90	4.45	—	—	8.06
No. 2	10.0	9.5	9.5	9.0	9.0	9.0	18.84	50.62	2.07	—	—	7.08
Lime titania type	9.0	8.5	8.5	9.0	9.0	8.0	16.30	33.28	9.08	—	—	15.63
Low hydrogen type	9.0	9.0	9.0	8.5	9.0	9.0	10.69	9.43	37.10	—	4.90	2.05
High iron oxide type	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	28.14	0.67	1.11	15.0 (T. Fe)	—	16.27
Iron powder type	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.76	14.72	4.24	45.0 (T. Fe)	—	10.68

に調節して、一滴毎の重量を測定した。このとき被覆剤は下端より溶融し比較的一様に心線を伝わって滴下する。個々の滴下重量は多少変動するけれども、後述するように最初の 10 滴をとって平均すると再現性のある測定結果の得られることがわかったので、各種溶接棒につき 3~8 本の実験を行ない、滴下重量の平均値と標準偏差を求め (1) 式によつて表面張力を算出した。

$$mg = 2\pi r \gamma f (r/V^{1/3}) \dots\dots\dots (1)$$

ここに m : 滴の質量, g : 重力の加速度, r : 供試後の溶接棒半径, f : 補正因子, V : 滴の容積, γ : 表面張力である。供試後の溶接棒半径 (r) および比重は、滴下重量測定後、直ちにタンマン炉より引上げて溶融部分の直径を測定し、次いでその部分を取り落してピクノメーターによつて比重を測定した。滴の質量 (m) と比重より滴の容積 (V) を算出し、補正因子 (f) と $r/V^{1/3}$ の表²⁾より f を求め表面張力を算出した。ここで比重は補正項に含まれるだけであるので、多少の差異は表面張力の値には顕著な影響は与えない。

なお、溶融スラグへの適用に先立ち、液滴重量法による水の表面張力の測定を行なつた。直径 4.0 mm の軟鋼溶接棒用心線より蒸留水 (25.2°C) を滴下させ、水滴の重量を測定すると平均 0.05933 g であつた。このときの f は 4.062 でありこれらを (1) 式に代入して $\gamma = 71.5$ dyne/cm を得た。文献によれば $\gamma = 71.96$ dyne/cm であり、一応よく合致する結果が得られることがわかる。

3. 供試試料

供試した被覆アーク溶接棒は何れも富士溶接棒 (株) 研究所において試作した心線の径 5 mm のもので、イルミナイト系 3 種、ルチール系 2 種、ライムチタニア系、低水素系、高酸化鉄系、鉄粉系各 1 種であつた。なおイルミナイト系については比較のため市販されている 3 社の製品についても併せて試験した。供試溶接棒の性能結果スラグの化学分析値を Table 1 に示す。Table 1 より明らかなように心線には全て軟鋼を使用しているにもかかわらず、被覆剤の種類によつて溶接の作業性ならびに溶接結果に相当な差異がみられる。

4. 実験結果

予備試験の結果、液滴重量法による表面張力の測定では比較的良好な再現性の得られることがわかつたので、まずイルミナイト系 No. 1 試料についてタンマン炉の保持温度の影響ならびに輪環法により測定した表面張力

と比較してこの方法の適用性を検討した。

イルミナイト系 No. 1 試料 6 本について、炉保持温度 1400°C で滴下重量を測定した結果を Table 2 に示した。表にみられるように比較的初期の滴下量は大きく、およそ第 4 滴目から一定するようであり、最初の 10 滴の平均をとると再現性のある測定結果が得られる。それ故、表面張力の算出にあつては 10 滴の平均値を用いることとした。また Fig. 2 は滴下に要した時間とその重量の関係を示すものであるが、これより経過時間が短いほど滴下重量が大なる傾向は認められるがそれほど著しいものではないこと、および 3~7 min で滴下する条件が望ましく、それ以上では測定値のばらつきが大きくなることが明らかにされた。

Table 2. Drop weight of ilmenite type No. 1.

Test No.	I	II	III	IV	V	VI	
Dropping No.	1	380	440	350	390	390	330
	2	410	410	350	380	370	390
	3	420	400	360	360	360	380
	4	370	370	400	360	370	350
	5	390	400	360	350	360	340
	6	360	390	350	380	340	430
	7	360	390	350	360	350	420
	8	350	360	350	360	320	360
	9	340	360	380	360	350	360
	10	340	350	350	350	350	340
Average	372	387	360	365	356	370	
St. deviation	28	26	17	14	19	34	

Furnace temp. 1400°C 0.5 cm ϕ (mg)

Table 3. Influence of furnace temperature on surface tension.

Furnace temp. °C	Average of drop weight (mg)	Diameter of electrode (mm)	Surface tension (dyne/cm)
1350	373±15	5.8	323±13
1400	368±10	5.8	319±9
1450	360±18	5.8	314±16

Ilmenite type No. 1 arc welding electrode.

Table 4. Results of surface tension of slags from arc welding electrodes by drop weight method.

Arc welding electrode	Furnace temp. (°C)	Av. of drop (wt. mg)	Sp. Gr. (R. T)	Dia. (mm)	Sur. tension (dyne/cm)
Ilmenite type No. 1	1400	368±10	3.64	5.80	319±9
No. 2	1400	378±12	3.77	5.72	331±10
No. 3	1400	364±6	3.82	5.91	312±5
A	1400	366±7	3.36	5.82	315±6
B	1400	367±11	3.92	5.94	314±10
C	1400	368±11	3.78	5.74	323±10
Rutile type No. 1	1400	340±19	4.24	6.20	282±16
No. 2	1400	389±40	3.22	5.68	338±35
Lime titania type	1400	379±20	3.84	6.86	286±15
Low hydrogen type	1500	567±41	4.35	5.40	511±37
High iron oxide type	1400	394±22	3.55	5.84	338±19
Iron powder type	1500	434±34	5.34	7.23	313±25

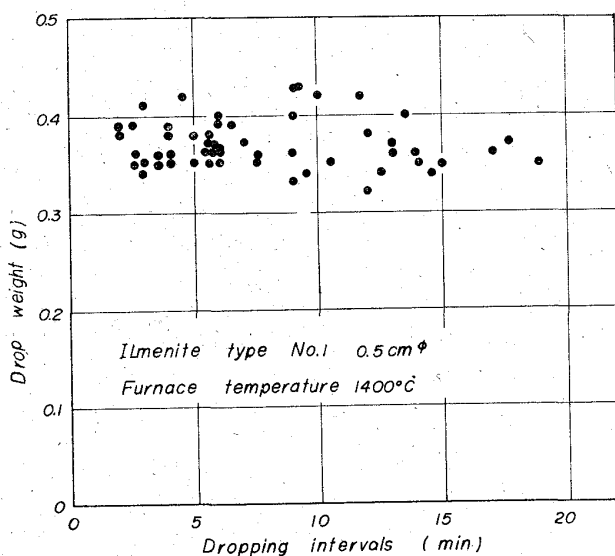


Fig. 2. Relation between drop weight and dropping intervals.

タンマン炉の保持温度の影響については、炉温を 1350°C, 1400°C, 1450°C に保つて測定した結果が Table 3 に示されている。Table 3 の結果には炉温が高いほど表面張力は低下する傾向がみられている。しかし、熱電対を用い炉調節温度と炉内の温度勾配曲線からスラグが溶融滴下する温度を調べたところ、調節温度のいかににかかわらず 1250°C 付近となつてゐることが判明した。それ故、この炉温の上昇に伴う表面張力値の低下は、炉の最高温度部分からくる輻射熱の影響のように思われる。またこのことより、現在の方法では表面張力の温度係数を求めることは不可能であることが示されている。しかし多くの溶融塩物性表にみられるように、表面張力の温度係数は比較的小さいので、当面の目的とする測定値としては満足できるものと考えられる。いずれにせよ炉の調節温度は被覆剤の溶融温度より著しく高くしないほうが測定に便利のようである。

次に比較のため輪環法によつても表面張力をチェックしたが、タンマン炉内は強い CO ガス雰囲気下であり、またスラグは黒鉛ルツボ中に入れたので、Pt 製のリングなどの使用はできず、測定用リングの材質に難点があつた。結局 0.8 mm 径の Mo 線を用いて直径 19 mm のリングを作り炉温を 1350°C に保つて測定を試みた。リ

ングの使用は 1 回限りでありそれも迅速に行なう必要があるが、2 回の測定値より Harkins の補正係数³⁾を用いて算出した平均値は 317 dyne/cm となつて、これらの表面張力値はよく一致しなかつても液滴重量法は簡便で再現性も高く、現在の目的には興味ある結果が得られるものと考えられた。それ故、次に他種の溶接棒についても一通り測定してそれぞれの性能と対比してみることにした。炉温は一応 1400°C に限定したが、低水素系および鉄粉系の場合については溶融しなかつたため 1500°C とした。測定結果はとりまとめて Table 4 に示した。

この表から液滴重量法による測定値の変動は、標準偏差よりわかるように比較的少ないこと、イルミナイト系試料は他社のものと多少の差異がみられるが統計的に有意差は認められないこと、低水素系が 511 dyne/cm と目立つて高い値となつてゐる他は 300 dyne/cm 前後であり差がないことなどが示されている。

Table 1 の性能結果との間には特に顕著な相関関係は認められないようであるが、表面張力は当然ビード外観ならびにスラグの凝固状態・流動性などには影響があるものと考えられる。またスラグ成分と対比してみると、CaO の高い低水素系の場合には 511 dyne/cm と異常に高い値となつており、次いで TiO₂ の高いルチル系 No. 2, SiO₂ の高いイルミナイト系 No. 2 および高酸化鉄系が 330~340 dyne/cm と他に比べてやや高めとなつてゐることが示されている。

5. 軟鋼心線の表面張力の測定

溶接棒のスラグの表面張力測定の外に液滴重量法による軟鋼心線の表面張力の測定を行なつた。実験方法はスラグの場合と同様であるが、炉の保持温度は 1600°C とした。その結果径 4.0 mm の心線より溶融滴下する滴重量の平均は 1.04 g であり、これより心線の表面張力は 999 dyne/cm と計算された。文献によると鑄鉄の融解点における表面張力は 997 dyne/cm²⁾、静滴法によるアームコ鉄ないし電解鉄の 1550°C における値は 1230~1565 dyne/cm⁴⁾、また軟鋼の値は 740~961 dyne/cm⁵⁾ と報告されている。精度についてはさらに検討を要するがこれらの値と比較的よく一致していることがわかる。

6. 結 言

溶融スラグの表面張力の測定に液滴重量法を適用することを試み、まず試作および市販の被覆アーク溶接棒 12 種について測定を行なつた。その結果本法は測定操作が

簡単でかつ再現性もよいことが判明した。次に測定値の精度を調べるため、比較の意味で輪環法によつてもスラグの表面張力の測定を行なつたところ、液滴重量法による測定値の精度はかなり高いことが示された。

溶融スラグの表面張力は CaO を多量に含む低水素系のものが 511 dyne/cm で最も大きく、次いで TiO₂ の高いルチール系、SiO₂ の高いイルミナイト系 No. 3 であつた。また本法により軟鋼心線の表面張力を測定した結果、999 dyne/cm の値を得た。

本研究遂行にあたり、富士溶接棒(株)の中山浩氏には試料の準備、溶接棒の性能試験などのデータの供出をいただいた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. B. YAKOBASHVILI and I. I. FRUMIN: Avtomat. Svarka, 14 (1961), p. 14
- 2) 関根: 表面張力測定法, (1957), [理工図書]
- 3) W. D. HARKINS and H. F. JORDAN: J. Am. Chem. Soc., 52 (1930), p. 1756
- 4) W. D. KINGERY and M. HUMENIK.: Jr. J. Phys. Chem., 57 (1935), p. 359
- 5) T. H. HAZLETT: Weld. J., 36 (1957), p. 18a

(191) 既知の固定相および担体の適用性について

(雰囲気中の微量 NH₃ のガスクロマトグラフィーによる定量—I)

富士製鉄, 中央研究所

工博 堀籠健男・工博○山崎桓友・矢部克彦
On Applicability of the Stationary Liquids and Supports which were Reported in Literature to Metallurgical Field.

(Application of the gaschromatography to the determination of a minute amount of NH₃ in gaseous atmosphere—I)

Dr. Takeo HORIGOME, Dr. Taketomo YAMAZAKI and Katsuhiko YABE.

Table 1. Summarization of stationary liquid and support for NH₃, presented in literature.

Stationary liquid	Support	Length	Temp.	Carrier gas	Reference
1 Polyethylene glycol 400	—	—	—	—	—
" " 600	C-22(60-80mesh)	40"	—	He	2)
2 Triethanolamine	—	—	—	—	—
3 n-hendecanol	cellite 545	—	78*5°C	He	3)
4 o-toluidine	C-22(30-40mesh)	6'	room temp.	He	4)
5 Polyethylene glycol 1,000	—	—	—	—	5)
6 α-naphthylamine	—	—	—	—	—
7 TCP	—	—	—	—	—
8 Cethylalcohol	—	—	—	—	4)
9 1-hexadecanol	C-22(30-40mesh)	—	—	—	4) 6)
	teflon powder quartz powder				

1. 緒 言

気体雰囲気中に混在する微量 NH₃ の定量分析は、これまでネスラー法を主体としたインドフェノール法、コンウェイ法¹⁾等によつてきたが、数 100~数 1000 ppm の量の NH₃ の測定にはあまりにも感度が高いので不便である。また連続的な工程に応用する場合には必ずしも適当とは言えない面がある。

近年、ガスクロマトグラフィーを製造・加工冶金分野に応用する機運が高まりつつあるが NH₃ の定量も同法によつて実施できるならば、極めて有効な手段ということができよう。

ガスクロマトグラフィーによる NH₃ の定量法については、Table 1 に示すような測定法が提出されているが、ここに示されている固定相および担体のガスクロマトグラフィーを上記の分野に適用した報文はほとんど見当たらない。

本報告は、これらの固定相および担体の適用性について比較実験をおこない、気体雰囲気中の微量 NH₃ の定量分析の可能性を追究したものである。

2. 実験方法

測定機器は市販のガスクロマトグラフを使用した。分離方式は流出ガスクロマトグラフ法-気-液クロマトグラフ(分配型)で、検知型式は熱伝導度方式である。固定相のカラムはステンレス鋼製で、必要に応じて単位長(500~1000 mm)の倍数に連結し、延長して使用した。特に断らないかぎり全長は 1000 mm である。検知回路の電子管式記録計の感度は最高 2 mV、プリアンプリファイアーを併用すれば 62.5 μV まで上げることができ、チャートのフルスケールは 200 mm である。キャリアガスは He および H₂、流量は 30~50 cm³/min、カラムおよび検知器セルの温度は、それぞれ常温から 100 °C とし、ブリッジ電流は 150 mA 一定とした。

NH₃ ガス採取量は、ガスクロマトグラフ付属のガスサンプラーと当研究室製の微量ガスビュレットとを併用し、本実験の場合は主に 1.12 と 4.95 cm³ の標準容量のものである。

NH₃ ガスは市販のボンベ NH₃ を KOH (固体) で脱水・精製して実験に供した。

3. 実験結果とその考察

3.1 ガスクロマトグラフにおよぼす担体の影響

固定相をトリエタノールアミンとして、20%(重量%)