

- 3) 本間, 大野: 日本金属学会誌, 29 (1965), p.575
 4) W. A. FISHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 411

621.762:669.046.517-982
 543.51:669.018.95:546.984'261

(81) 消耗電極式真空アーク溶解および
 金属粉末の焼結における気相反応
 に関する予備的研究

(オメガトロンの利用に関する研究—I)

神戸製鋼所中央研究所

理博 草道 英武・○福原 義浩
 森本浩太郎・藤本 弘文

A Preliminary Study on Gas Phase Reaction
 in Consumable Electrode Vacuum Arc Melting and Sintering of Metal Powder

(Studies on application of an omegatron to metallurgical research—I)

Dr. Hidetaka KUSAMICHI, Yoshihiro FUKUHARA
 Kotaro MORIMOTO and Hirofumi FUJIMOTO

1. 緒 言

現在の真空冶金に関する研究は全圧しか示さない真空計を使用しているの、研究には行きづまりが見えてきている。このために真空雰囲気中のガス分圧を測定することが必要となってくる。そこでわれわれはオメガatron質量分析計を冶金反応の研究に応用することを目的に基礎的研究を行なってきたが、今回はその第1報としてWC粉末の焼結と、消耗電極式真空アーク溶解時の放出ガスの成分を半定量的に追求してみた。本実験はあくまでもオメガatronが真空冶金の研究に応用できるかどうかを調査した予備的研究である。

2. 実験方法

実験に使用した装置は三菱電機株式会社のOG-1型オメガatron装置で分解能約 40, 高周波数 f を変えることにより質量スペクトルを得ている。Fig. 1 に実験時の真空系のブロック図を示す。炉からの放出ガスはガスサンプリャーを通るとき DP₂ で一部排気されて分析部 (オ

メガatron管球) にいたる。分析部の圧力は焼結時は $8 \sim 10 \times 10^{-6}$ torr, 消耗電極式アーク溶解時では $4 \sim 6 \times 10^{-6}$ torr ぐらいであつた。この値は V_6 を調節することによつてなるべく一定となるようにした。実験中, RP₃, トラップは使用しなかつた。また, ニードルバルブ (NV) は全開の状態で使用した。

なお, 実験に使用した消耗電極式真空アーク炉の容量は 100 kg であり, 真空焼結炉は Mo ヒーターによる内熱式である。

3. 実験結果

3.1 WC粉末焼結試験の結果

この実験では H₂O, CO+N₂, H₂ の3種のガスを追求した。この他のガスの発生量はわずかで、ほとんど無視できるぐらいであつた。結果はイオン電流そのままをグラフにまとめた。グラフのみかたはイオン電流の高さが大体炉内の分圧に比例しているとみてよいが、定量性の実験 (第2報) から水素はオメガatronに対して感度が悪いことがわかつており、実際の水素の分圧比はグラフに描いたイオン電流値の約2倍とみてほぼまちがない。

Fig. 2 に真空炉で行なつたWC粉末の焼結試験の結果を示す。炉内圧力は始めと終わりに 10^{-5} torr に入っているが、ほとんど 10^{-4} torr のオーダーである。1000°C 付近で 10^{-3} torr に入っているが、これはヒーターのタップ切り換え時にあたり、おそらく Mo ヒーターからの放出ガスと思われる。各ガスについて検討してみると、H₂O は変動が少なく、試料からの発生はないと思われる。CO+N₂ は昇温途中大量に発生していて曲線の形も炉圧とよく似ている。したがって昇温過程では大部分が CO ガスといえよう (C⁺のパタン係数などから CO+N₂ のうち大部分は CO といえる)。この CO の大半はヒーターからのものであることが炉の空焼き試験からわかつている。

H₂ は温度保持とともに最高の発生量を示し、温度が下り始めると急激に減少している。このことから H₂ は試料自体から放出されていることはまちがない。以上をまとめると、このWCでは焼結中の発生ガスは昇温過程では CO, 温度保持とともに H₂ がその大半を占めている。ただし試料自体から反応によつて出てくる CO の量はあまり多くないようである。

3.2 消耗電極式真空アーク溶解試験の結果

コンセル溶解は Ta, 含 Ti ステンレス鋼, 低炭素キルド鋼, SCM-4 について実験を行ない、Ta を除く鋼種については溶解圧力を高真空 ($\sim 10^{-4}$ torr) と低真空 ($\sim 10^{-1}$ torr) の2つの場合について行なつた。ここでは、低炭素キルド鋼についての結果のみを Fig. 3, Fig. 4 に示す。追求したガスは H₂O, CO+N₂, H₂ の3種で、結果は3.1と同様えられたイオン電流をそのままグラフにま

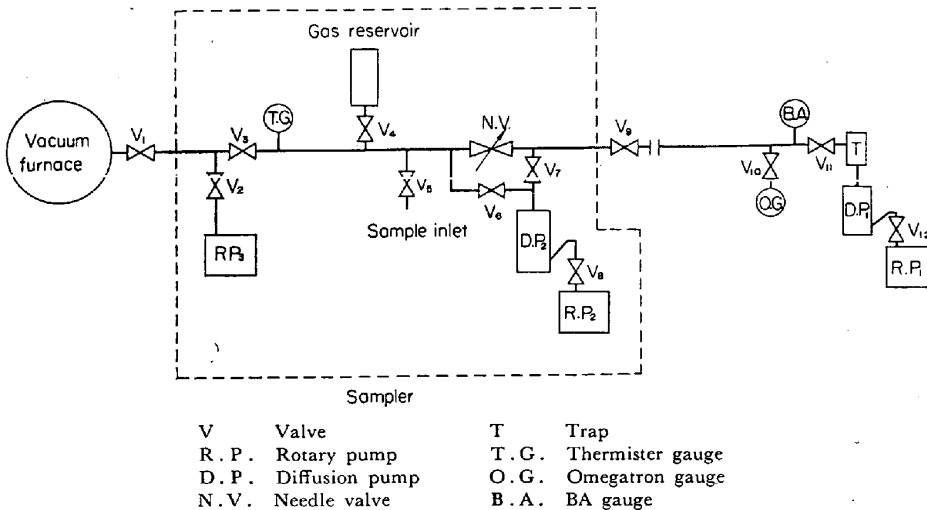


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

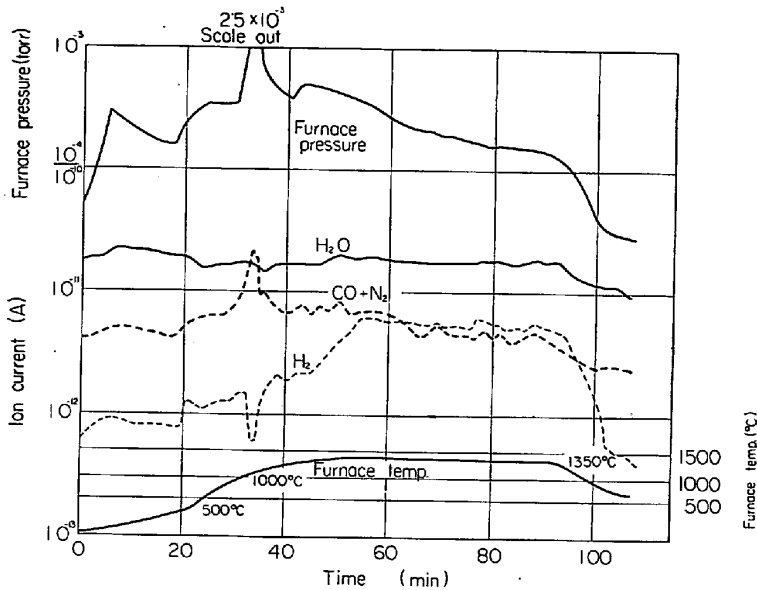


Fig. 2. Result of sintering of WC powder.

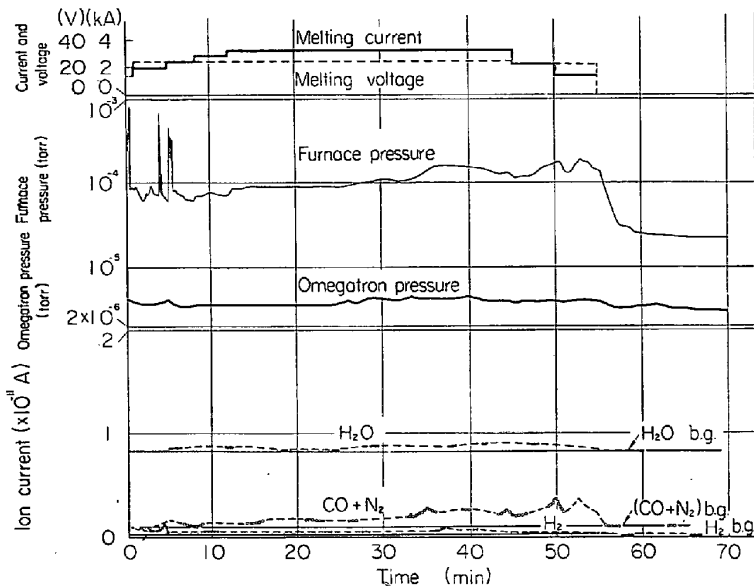


Fig. 3. Result of consumable vacuum arc melting of low C killed steel (high vacuum).

とめた。b. g. とあるのは back ground の意味で、ピークの高さからこの b. g. の値を引いたものが炉から放出されたガスの量と考える。グラフを見るときは H_2 のイオンをグラフの値の約2倍として、各ガスの相対的な比率をみるというのも3.1と同様である。

3.2.1 低炭素キルド鋼

Fig. 3 の高真空溶解では H_2 , H_2O の放出量が少なく、主な放出ガスは CO である。35 min から 55 min にかけて炉内圧力が高くなっているが、このとき溶湯からのボイリングが見られた。これをイオン電流のほうからみると、 CO の曲線が炉圧に追従しており、このボイリングの原因は CO ガスであることがわかる。

Fig. 4 の低真空溶解の場合は高真空の時と反対でほとんど大部分のガスが H_2 であり、これに対して CO ガスの放出があまり見られない。

3.2.2 含 Ti ステンレス鋼

高真空溶解では H_2 が大部分を占めており、 CO 反応はわずかであった。低真空中でもやはり H_2 が大部分を占め、このことから本鋼種の消耗式電極真空アーク溶解時の脱ガスは大部分が脱水素反応であるといえよう。

3.2.3 SCM-4

高真空中では CO , H_2 ともかなりの量が放出されている（量としては H_2 の方が多かつた）。低真空中では H_2 が大部分であった。

3.2.4 Ta

Ta は高真空中でしか溶解していない。放出ガスの大部分は CO ガスであった。

4. 考 察

WC 粉末の焼結では大量の CO の発生がみられた。しかしこの CO のうち大部分は Mo ヒーターの表面上のわずかの Mo カーバイドと雰囲気中の H_2O および O_2 とが反応して発生したものや、炉壁に吸着していたものが出てきたものと思われる。また温度を $1350^\circ C$ に保持すると H_2 が多量に出てきたが、これは WC の製造を H_2 雰囲気中で行なうために製造中に吸収したためであろう。

消耗式電極真空アーク溶解試験の結果をまとめると Table 1 のようになった。

これを見ると高真空中 ($\sim 10^{-4}$ torr) で溶解すると、その電極材の種類によって H_2 と CO の放出割合が異なっている。Ta では CO が大半であり、 H_2 がわずかに認められる。この CO は脱酸のために配合している C と Ta 酸化物との反応により生成されたものである。含 Ti ステンレス鋼では H_2 が大半であり、 CO はほとんど認められない。これは鋼中の O はほとんど安定な Ti の酸化物となつている上に、溶鋼中の C 量がきわめて低いために H_2 に比べて CO の分圧が低くなっている。これに対して低炭素キルド鋼および SCM-4 では、比較的 CO 反応が起こりやすい条件をそなえているために CO の分圧が H_2 の分圧よりも高い。しかしこれら3種類の鋼も低真空中 ($10^{-2} \sim 10^{-1}$ torr)

で溶解すると、発生するガスはほとんど H_2 で CO はあまり認められない。これは低真空中では CO 反応が起こりにくい、 H_2 は溶鋼中の拡散速度がじゅうぶんに速いので相対的に H_2 の分圧のほうが高くなつたためと考

Table 1. Approximate composition of out gases at consumable vacuum arc melting (%).

Electrodes	High vacuum ($\sim 10^{-4}$ torr)			Low vacuum ($\sim 10^{-1}$ torr)		
	H_2	H_2O	CO	H_2	H_2O	CO
Ta (Scrap)	10	0	90	—	—	—
Ta (Powder)	10	0	90	—	—	—
19Cr-13Ni-Ti	90	0	10	≈ 100	0	≈ 0
Low C killed steel	30	0	70	≈ 100	0	≈ 0
SCM-4	60	0	40	≈ 100	0	≈ 0

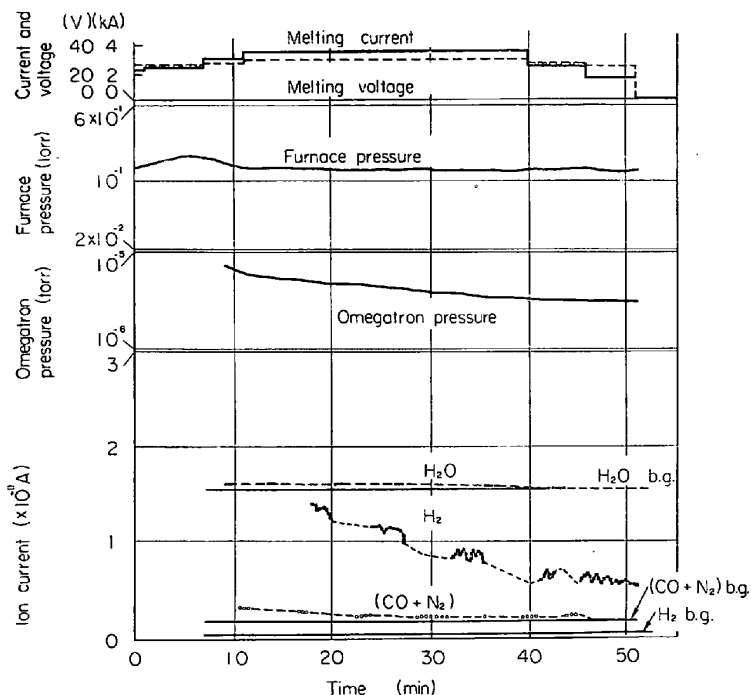


Fig. 4. Result of consumable vacuum arc melting of low C killed steel (low vacuum).

えられる。H₂ の絶対脱ガス量は低真空の場合も高真空の場合も大差はないであろう。従来、鋼のコンセルアーク溶解では熱力学的考察によつて低真空 (>10⁻² torr) ではカーボン脱酸が起こりにくいと考へていたが、本研究結果はその考察を定性的に裏付けている。今後予定している本試験において、これらの点を定量的に明らかにしていきたい。

なお、ガスサンプラーのレスポンスは 10 sec 以下でありガス組成の変化については 1 例として行なつた H₂+Ar 系の実験では H₂ が特に多く流れて成分比が大きく変わることはなかつた。今後 CO+H₂ 系について調べるつもりである。また、炉体とサンプラー間のパイプによる組成の変化については現在調査中である。

5. 結 言

このたびの予備実験によつて、オメガトロンが消耗式電極真空アーク溶解、焼結反応を始めとする冶金反応の研究に非常に有効な武器となることがわかつた。

543.51:669.785

(82) オメガトロン(簡易型質量分析計)の定量性

(オメガトロンの利用に関する研究—II)

神戸製鋼所中央研究所

理博 草道英武・福原義浩・○森本浩太郎

三菱電機中央研究所

藤永 敦・花坂 孝雄

Quantitative Determination of Partial Pressures with an Omegatron

(Studies on application of an omegatron to metallurgical research—II)

Dr. Hidetake KUSAMICHI,
Yoshihiro FUKUHARA,
Kotaro MORIMOTO,
Atsushi FUJINAGA and Takao HANASAKA

1. 結 言

戦後の真空技術の進歩にともない、真空冶金技術が急速に発達してきた。ところが、従来の真空冶金に関する研究は全圧しか示さない真空系を使用しているの、研究には行きづまりが見えてきている。そこでわれわれはオメガトロン質量分析計を冶金反応の研究に応用することを考へ、第1報においては消耗電極式真空アーク溶解および粉末冶金の研究に使用した結果を報告した。第1報では半定量的結果の報告にとどまつたので、本報においては定量性についての調査結果を報告する。

2. 実験方法

実験は実験計画法にしたがつて一連の実験計画を立て、結果を統計解析した。その概要を示す。

(1) 混合試料を作成してその相対比率(組成)をオメガトロン装置で分析し、真の比率と比較検討することを目的とする。

(2) 試料は実際の冶金反応でその大半を占める H₂, CO, N₂ の混合気体とし、S₁ から S₄ までの4種類を Table 1 の割合で作成する。なお、この試料ガス作成は全系がガラス製の混合試料作成装置を作り、それによつて行なつた。これは水銀を利用して一定容量、一定圧力のガスを正確に容器につめこむもので、これによつて作成された試料の誤差は 0.5% 以内であると思われる。

(3) 較正用に H₂, CO, N₂ の単体試料を用いる(各ガスの感度を求めるため)

(4) 測定は各試料(S₁~S₄)について1日3回ずつランダムに計12回行なう。

(5) 1日おきに装置を停止して6回のくりかえしを行ない、装置を停止することによる性能の変化を調べる。

(6) 結果は H₂:CO+N₂ の比率で求める。

(7) データの統計解析をして日内変動、日間変動を調べ、 \bar{x} -R 管理図、検量線を描き、最後は5回までのデータから回帰式を求め6回目の試料値を推定し、実際の値と比べてみる。

(8) なお、この実験に使用した装置は第1報と同じものである。実験方法としては第1報 Fig. 1 の試料導入口から V₃ と V₆ の間にいれたガス (~0.5 torr ぐらい) を NV を通して流し、それをオメガトロンで分析した。分析時の圧力は BA ゲージで ~6 x 10⁻⁶ torr ぐら

Table 1. Composition of standard sample gases(%).

Sample	H ₂	CO	N ₂
S ₁	0	90	10
S ₂	25	65	10
S ₃	50	40	10
S ₄	75	15	10