

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

1. 緒言

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え、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ったので、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 $\sim 6 \times 10^{-6}$ 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

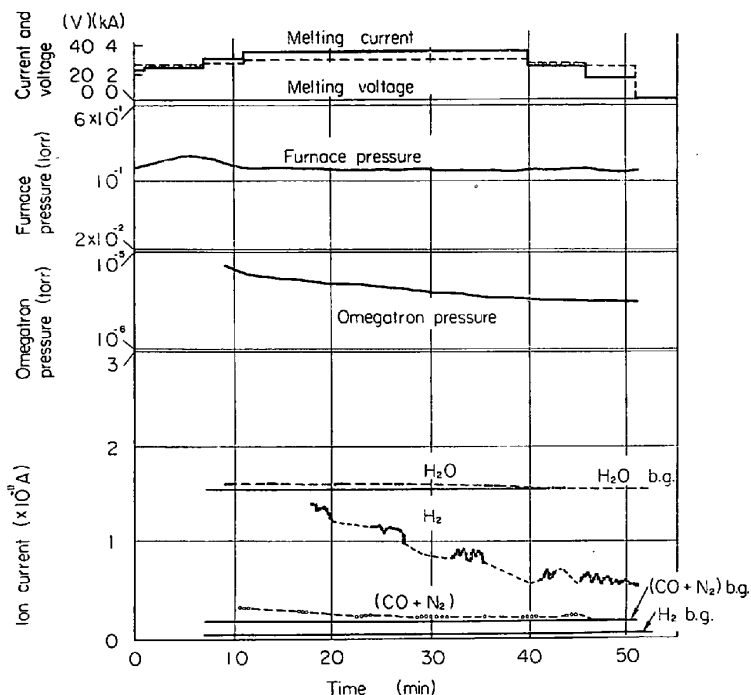


Fig. 4. Result of consumable vacuum arc melting of low C killed steel (low vacuum).

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10sec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 Omegaatron

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

Table 2. Results of experiment (%).

	S ₁		S ₂		S ₃		S ₄	
	H ₂ (0%)	CO+N ₂ (100%)	H ₂ (25%)	CO+N ₂ (75%)	H ₂ (50%)	CO+N ₂ (50%)	H ₂ (75%)	CO+N ₂ (25%)
D ₁	0	100	29.7	70.3	54.7	45.3	82.9	17.1
	0	100	27.3	72.7	53.4	46.6	81.9	18.1
	0		27.3	72.7	52.4	47.6	83.4	16.6
D ₂	0	100	25.4	74.6	51.0	49.0	81.5	18.5
	0	100	25.8	74.2	45.6	54.4	80.6	19.4
	0	100	24.2	75.8	49.9	50.1	79.7	20.3
D ₃	0	100	32.1	67.9	57.9	42.1	84.3	15.7
	0	100	31.6	68.4	55.9	44.1	84.6	15.4
	0	100	30.8	69.2	55.4	44.6	84.7	15.3
D ₄	0	100	34.3	65.7	57.7	42.3	85.8	14.2
	0	100	29.7	70.3	60.2	39.8	86.8	13.2
	0	100	31.8	68.2	59.9	40.1	85.5	14.5
D ₅	0	100	29.8	70.2	54.6	45.4	82.4	17.6
	0	100	32.6	67.4	59.8	40.2	86.5	13.5
	0	100	29.9	70.1	58.4	41.6	85.2	14.8
D ₆	0	100	30.4	69.6	60.2	39.8	84.5	15.5
	0	100	28.2	71.8	58.3	41.7	84.6	15.4
	0	100	29.8	70.2	57.7	42.3	84.5	15.5

Table 3. Variation of data within a day and between days (%).

Sample	Within a day	Between days
S ₂	1.47	2.73
S ₃	2.02	3.43
S ₄	1.20	1.94

いであつた。また BA ゲージを使うと系内の成分に変動を与え好ましくないので、圧力測定がすむとフィラメントを消して分析した。

(9) 計算は次のように行なつた。

まず単体ガスを流し(1)式によりその感度をきめる。

$$\text{感度 } S = \frac{\text{ピークの高さ(イオン電流)}}{\text{分 圧}} \dots\dots (1)$$

次に試料ガスを流し(2)式によつて各ガスのピークの高さからその分圧を決める。

$$\text{各ガスの分圧} = \frac{\text{ピークの高さ(イオン電流)}}{\text{感 度 } S} \dots (2)$$

3. 実験結果および考察

実験結果を Table 2 に示す。解析は% H₂ について行ない、S₁ ではいつも% H₂=0 という結果が出たので省く。まず $\bar{x}-R$ 管理図を作成したが、これによると第 2 日目の \bar{x} は S₂, S₃, S₄ とともに管理限界をはずれており、測定に異常があつたことがわかる。このような 2 日目の異常さは実験途中 H₂ の感度が極端に悪かつたことから気づいたのだが、途中であつたため実験を継続した。これは調整が不十分だつたためと思われる。このような状態で実験を行なうと、日内変動には影響はないが日間変動に大きく影響することがわかつた。

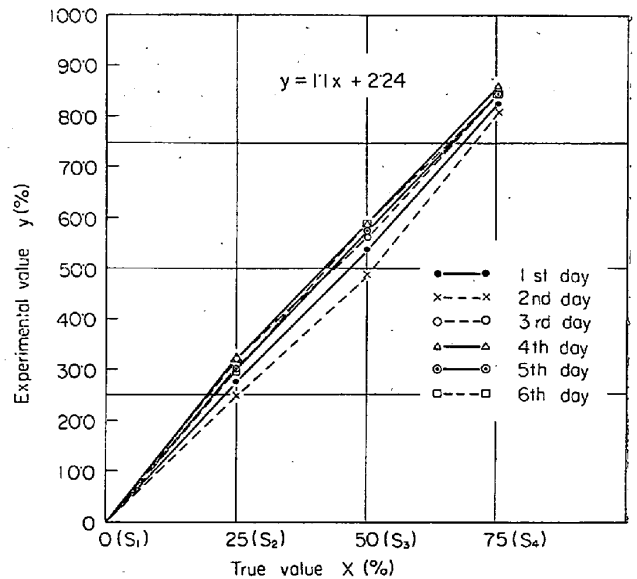


Fig. 1. Relation between true values and experimental values.

次に各試料ごとに分散分析を行なつた。その結果をまとめると Table 3 のよになつた。これによると日内変動が日間変動よりかなり小さい。つまり、オメガトロロンは日内の実験ではかなり誤差が小さいといふことができる。また、日間変動も予想していたほど大きなものではなかつた。

最後に 72 組の結果をもとに Fig. 1 に示すグラフを作成した。これは縦軸に測定値、横軸に真値をとつたもので、もし測定が理想的に行なわれたものなら原点を通る 45° の傾きをもつた直線となるはずである。Fig. 1

Table 4. Correction of data of 6th day.

Sample (H ₂ %)	Experimental values (%) y	Corrected values (%) x
S ₂ (25%)	30.4	25.6
	28.2	23.6
	29.8	25.1
S ₃ (50%)	60.2	52.7
	58.3	51.1
	57.7	50.4
S ₄ (75%)	84.5	74.8
	84.6	74.9
	84.5	74.8

$$y = 1.1x + 2.24$$

をみると2日目のデータはこの45°の直線より下側にきているが、他の日の値はすべて上側にきている。また1日目から6日目までの測定値にはある決まった傾向はなく、ランダムな状態になっている。すなわち、日を追って測定値が高くなってゆくとか、低くなってゆくとかという傾向はみられず、実験中管球の分析能力の低下は認められなかった。

x - R 管理図からはずれた2日目のデータをすべて、5日目までのデータから回帰式を求め (Fig. 1 参照), この式から6日目のデータを使って試料の真値を推定した結果を Table 4 に示す。誤差の意味を絶対誤差とすると最大で 2.7%, 大部分は 1% 以内におさまっていることがわかる。誤差を相対誤差としても、最大 6% 以下となっている。

また、回帰式は理想的には $y = x$ (ここで y は測定値, x は真値) でなければならないが、実際には 1.1 という傾きと、2.24 というバイアスが出てきた。原因ははっきり断言できないが、以前行なった実験ではバイアスが負の値で出てきていることなどから、管球自体の特性と考えられる。

4. 結 言

真空分析計としてのオメガトロンは従来定性的用途に主として用いられていたが、これを定量分析に利用するために実験を行なった。その結果、既知ガスによつて作成した検量線を用いることによつて定量分析が可能であることがわかった。

H₂+CO+N₂ 混合ガス中の H₂ の濃度を測定したところ、日内誤差は 2σ の範囲 (信頼度 95%) で絶対誤差としては最大 ± 6%, 相対誤差としては最大 ± 12% であつた。これは測定時の誤差を考慮するとかなりよい値といえる。

(83) 溶鉄中の炭素による珪酸還元の反応速度に関する研究

九州大学工学部

工博 川合保治・○森 克己・井口光司

Study on the Rate of Silica Reduction by Carbon from Slag to Metal

Dr. Yasuji KAWAI, Katsumi MORI and Mitsusi IGUCHI

1. 緒 言

溶鉄炉々内の主反応の一つであるスラグよりメタルへの珪酸の還元反応を速度論的に研究することは、その反応の進行程度が鉄中の Si 濃度を規定するばかりでなく、脱硫などの他の炉内反応の平衡達成にも影響をおよぼすので、溶鉄炉内の諸反応の理解にとつても重要である。

近年、この方面の研究も盛んとなり、J. CHIPMAN¹⁾らの研究をはじめとして諸氏^{2)~7)}によつて溶鉄炉スラグよりの珪酸還元の実験報告がなされているが、いまだ十分な解明のなされていないのが現状である。

2. 実験方法

使用した装置の概略を Fig. 1 に模式的に示した。反応管は外径 65 mm, 内径 55 mm, 長さ 500 mm の不透明石英管で、上部に测温窓, 試料採取窓, ガス導入口などを設けた真鍮製水冷キャップを、下部には熱電対保護管を挿入した水冷キャップを取りつけた。溶解に使用した黒鉛るつぼは外径 35 mm, 内径 25 mm, 高さ 100 mm で、底に测温用の熱電対保護管を挿入するため 7 mm φ × 20 mm の孔がうがつてある。加熱は真空管式高周波誘導炉 (15kW-200kC) で行なつた。温度はるつぼ底に挿入された熱電対で測定し、同時に自動温度調節器で一定温度に保たれた。1600°C 以上の高温では熱電対への誘起電流がはげしくなるため、熱電対を保護管管壁から離して誘起電流を防止した。

試料の Fe-C 合金は電解鉄を黒鉛るつぼであらかじめ溶解して作製し、スラグは市販の SiO₂, CaCO₃, Al₂O₃ 試薬を計算配合し、黒鉛るつぼで、タンマン炉にて予備熔融して作成した。スラグの組成は Table 1 に示すように種々の CaO-SiO₂ 2 元系スラグおよび SiO₂ 50% と一定で Al₂O₃ 含量を 10, 20% にした 3 元系スラグである。

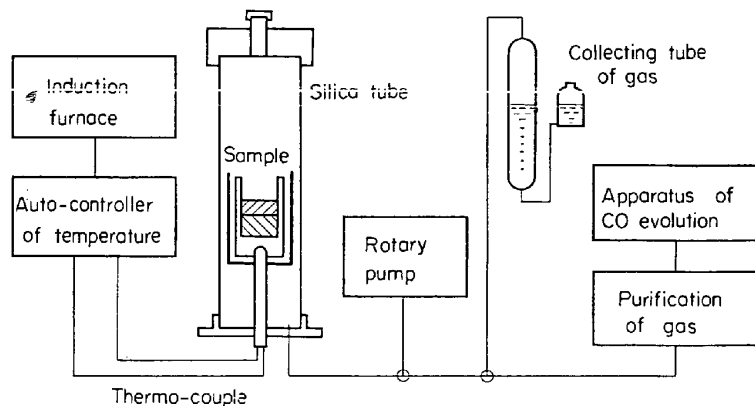


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.