

# 真空熔融法による鋼中の酸素分析に就て\*

三本木 貢 治\*\* 渡 邊 司 郎\*\*

On the Determination of Oxygen in Steel by the Vacuum Fusion Method. By Koji SANBONGI and Shiro WATANABE.

Though several different methods have hitherto been proposed as an analytical method of oxygen in steel, the application of the vacuum fusion method is popular from the viewpoint of the determination of total oxygen content in steel. But, in using this method, some difficult problems in experimental technique remain to be solved. In measuring the distribution of oxygen between molten oxide slag and molten steel, the authors found it necessary to determine the oxygen content in steel. Therefore, the authors constructed the analytical apparatus of gas in steel by the vacuum fusion method using vacuum carbon spiral furnace, and analyzed oxygen contents in some steel samples.

After the vacuum furnace was dead burned at 1,940°C for about 5 hours, the blank values of this apparatus ranged 0.03-0.015cc/15min and satisfactory analytical values of oxygen in steel were obtained.

(Received Dec. 7, 1954)

## 1. 緒 言

鐵鋼中の含有ガスは製鋼作業中種々の因子により左右され鋼材の性質に種々の影響を與へるので、製鋼作業中の酸素、水素、窒素の挙動、並びに鋼材の諸性質に及ぼすこれら瓦斯量の影響等については多くの研究がなされているが、未だ鐵鋼中のこれら瓦斯成分の分析法には種々問題があり、尙今後研究に俟つ可き點が多い。

これ等ガス成分の中水素は、主として原子状態にて鐵鋼中に固溶しており、比較的低温にて抽出可能である爲、その分析法としては一般に真空加熱法にて定量され、本邦に於ても學術振興會第19小委員會に於て標準法として本法が採用されている。

窒素は一部は原子状態で固溶し、一部は窒化物として存在する。窒素には一般に蒸溜法が採用されている。

鐵鋼中の酸素は窒素同様一部は原子状態で固溶し、一部は FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の所謂非金屬介在物として存在する。これ等鐵鋼中の酸素の分析法としては従來次の如き方法が行はれている。

(1) 水素還元法, (2) 真空熔融法, (3) ハーティー法, (4) 殘渣法

(3) のハーティー法は熔鋼中に Al を投入し熔鋼中の酸素を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として固定し、これを分析する方法で、製鋼作業中酸素の定量によく採用されており、(4) の殘渣法は非金屬介在物の不溶な酸、又は電解等により鐵鋼中の非金屬介在物のみを回収し、その成分を分析して酸素量を求める方法で、種々の方法が行はれているが、いずれも精度の點より見て完全な方法とは云へない。

(1) の水素還元法は約70年前 1882年に Ledebur の發表したものでレーデヴール法とも稱せられる。我國に於ては昭和13年1月、日本學術振興會第19小委員會に於てその規格が制定された<sup>1)</sup>が、これは要するに試料を水素氣流中で可熔合金と共に約 1,100°C に加熱熔解し、試料中の酸素を水素及び試料中の炭素と反應せしめて水蒸氣及び CO とする。この CO はニッケルトリヤによつて水蒸氣にし、<sup>2)</sup> これを五酸化磷に吸収せしめて、その増加量により酸素を定量する方法である。この場合、水素と酸素が反應する程度が問題となるが、950°C では FeO のみが還元され、珪酸鹽として存在する FeO は還元されない。1,150°C では MnO や Mn 及び Fe の珪酸鹽も一部還元され、C があれば水蒸氣の代りに CO になつて發生する。<sup>3), 4)</sup> 又 Si, Al, Cr 等の酸化物及びその珪

\* 選鑛製鍊研究所報告 第208號

\*\* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) 依 國一：鐵鋼, 24 (1938), 541.

2) Peterson, H.: Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929/30), 459.

3) Oberhofer, P.: Stahl u. Eisen, 38 (1918), 105. 45 (1925), 1381.

4) Cain, J.R. and E. Pettijohn: Sci. Pap. Bur. Stand. 546 (1919).

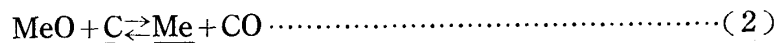
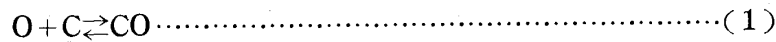
酸鹽は殆ど還元されないと考へられる。Pはこの方法による分析結果に悪影響を及ぼす。<sup>5)</sup> 以上の如く水素還元法では全酸素量を分析する事が出来ず、且つその試料の組成に制限がある。

(2)の真空熔融法は黒鉛のルツボで試料を真空熔融し、酸素は主としてCOとして抽出し(同時に水素、窒素も抽出されるが)これを分析定量する方法で、熔融方式及び抽出ガスの分析方法等に種々の方式が行はれ本法は原理的には酸素のみならず窒素及び水素も同時定量の可能性はあるが、従来主として酸素の定量法として検討されている。即ち1925年 Jordan 及び Eckman<sup>6)</sup> 及び Oberhoffer と Hessenbruch<sup>7)</sup> が高周波爐を使用して行つた。後に Oberhoffer は炭素螺旋爐を製作し Diergarten<sup>8)</sup> 及び Meyer と Castro<sup>9)</sup> がこれを改良し加熱爐として用いた。

真空熔融法は高温(1,600~1,900°C)に於て高真空(1×10<sup>-4</sup>~1×10<sup>-5</sup>mmHg)を得る必要があり、これが技術上の難問である。然しこの問題は現在徐々に解決されつゝあり、それと共にこの方法が廣く用ひられる様になつた。

真空熔融法に用ひる爐には上述の如く高周波爐、炭素螺旋爐及びその他一、二があるが主に用ひられて居る高周波爐と炭素螺旋爐とを比較して見ると、設備費の點では炭素螺旋爐は高周波爐に比して非常に安く、ガス抽出の面では、器壁に凝縮した蒸發金屬の放電によるガス吸着<sup>10)</sup>の問題は炭素螺旋爐になく、温度の調節が容易である等の點に於て炭素螺旋爐は高周波爐に優るが、黒鉛の使用量が高周波爐より多くなるので、これによる空試験値は高周波爐より大きくなり易い。又高温に於ける絶縁、電極の封じ込み等技術的に困難な問題がある。

真空熔融法に於て炭素ルツボ内で起る反應は



である。これらの反應に於てCOの分壓が0になればこの反應は完全に右に進行する。<sup>11)</sup> 従つて酸化物の還元は反應管内のCOの分壓に左右されるから充分に還元させる爲には高度の真空が必要である。次に還元温度であるが、これは酸化物の被還元性に關係する。そしてこれの指針となるものはその生成熱である。鐵鋼中の主な酸化物の生成熱は次の様である。但し25°Cに於ける値を示す。

酸化物	NiO	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub> (cristo.)	WO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
生成熱(Kcal/mol)	58.4	84.6	9.204	151.7	205.6	130.5	268.9	399

上に見る如くAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は最も還元され難いものである事が推定される。然し鐵鋼中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元は單にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の炭素による還元よりも容易であると云はれて居る。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元温度に對しては多くの報告<sup>12), 13), 14), 15), 16)</sup>があるが大體1,600~1,700°Cで還元を受ける。その他のものはこれ以下の温度でも充分還元を受けるが尙問題となるのは還元速度である。この點より見れば分析温度は高い方が望しい。

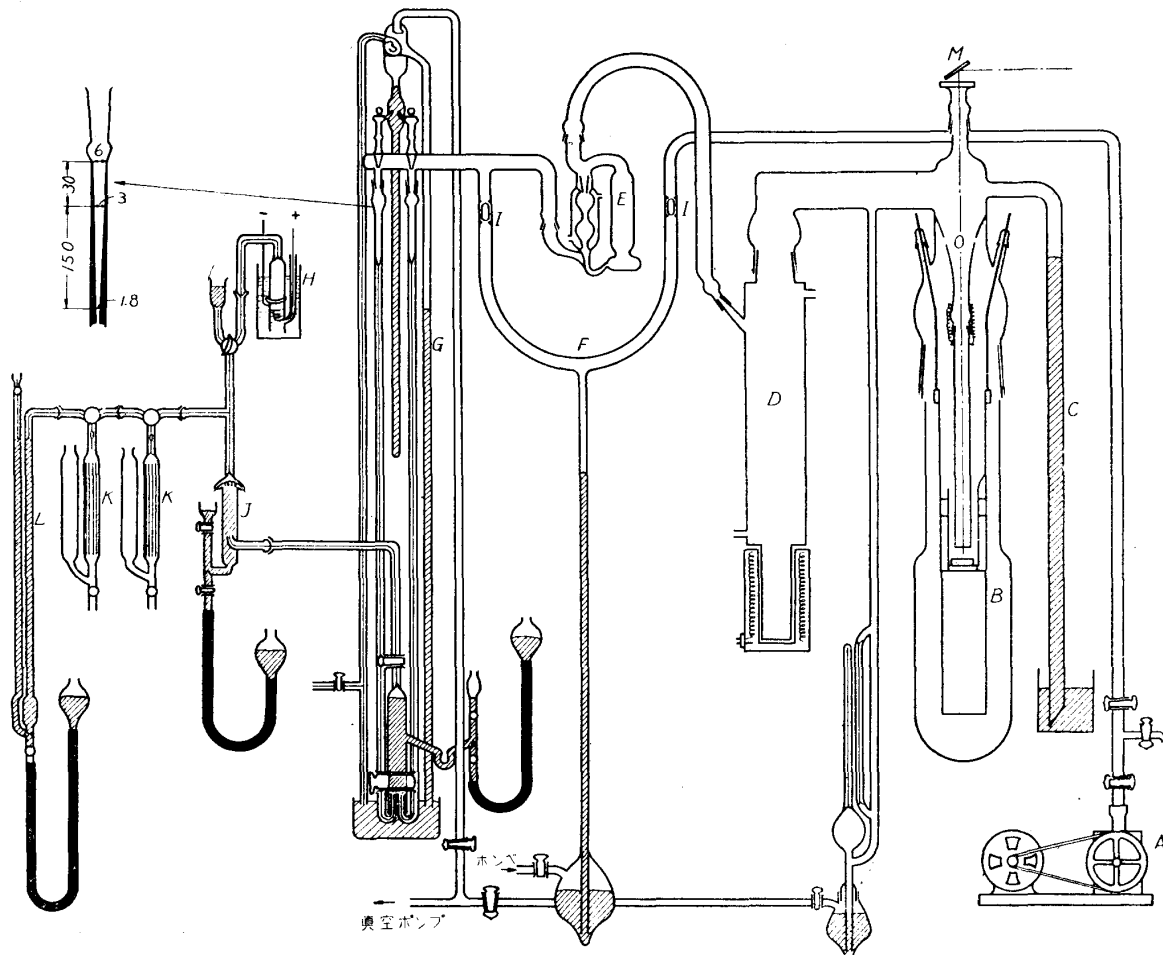
次に真空爐で抽出したガスを分析するには重量法と容量法の2種がある。JordanとEckman<sup>17)</sup>は抽出したガスを低壓の儘で酸化銅を充填した管を通過せしめてCO及びH<sub>2</sub>を夫々CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

5) Bardenheuer, P. and C.A. Müller : Arch. Eisenhüttenwes. 1 (1927/28), 707.  
 6) Jordan, L. and R. Eckman : U.S. Bur. Stand. Sci. Pap. No. 514.  
 7) Oberhoffer, P. and W. Hessenbruch : Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1927/28), 583.  
 8) Diergarten, H. : Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929/30), 577.  
 9) Meyer, O. and J. Castro : Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932/33), 189.  
 10) 澤 繁樹 : 鐵鋼, 8 (1952), 41; 9 (1952), 40.  
 11) Diergarten, H. : Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929/30), 577.  
 12) Strauch, H. and P. Oberhoffer : Stahl u. Eisen, 45 (1925), 155.  
 13) Seth, R.V. : Jern. Kontorets Ann. 112 (1928), 113.  
 14) Meyer, O. : Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930/31), 196.  
 15) Bardenheuer, P. and J. Schneider. : Mitt. K-W-I. E., 13 (1931), 215.  
 16) 矢島忠和 : 鐵鋼, 24 (1938), 947.  
 17) Jordan, L. and R. Eckman : Sci. Pap. Bur. Stand. 20 (1925), 445.

として吸収剤に吸収せしめてその重量増加を測定した。又 Jordan と Vacher<sup>18)</sup> は水銀擴散ポンプを用ひて吸接管列を循環せしめ吸収を完全に行ふ様にした。これらの方法は酸素量の多い試料に對しては相當精密に測定出来るが酸素量が少いと精密な結果は得難い。<sup>17)</sup> Schaff 及び Schumacher<sup>19)</sup> は低壓循環系中に吸収剤を吊したスプリングバランスを用ひて吸収剤の重量増加を測定し精度を増した。

容量法に依る方法は抽出ガスを捕集用スプレングルポンプ或はテプラーポンプにて1氣壓の下に集め、微量ガス分析用オルザット装置で分析する。捕集ポンプとして Oberhoffer はボイテルポンプを、Meyer と Castro<sup>20)</sup> はスプレングルポンプを改良して用ひたが、彼等の用ひたスプレングルポンプよりも宗宮氏<sup>21)</sup>の改良型の方が合理的である。容量法に依れば少量の酸素も比較的精密に測定出来る。尙微量ガスの定量には田尻、柴田兩氏<sup>22)</sup>の報告が、ガス捕集ポンプ及び分析装置に關しては的場、不破兩氏<sup>23)</sup>の報告がある。

以上の如く鐵鋼中の酸素の分析法としては諸種の方法があるが全酸素量の定量の觀點からは真空熔融法が最も合理性があると考へられ、現在各所で酸素分析法として採用されて居るが、分析装置並びに操作等に尙検討の餘地があり、現在學術振興會第19委員會に鐵鋼ガス分析協議會が設置され、本法による鐵鋼中ガス分析の綜合研究がなされ、着々成果をあげて居る。著者等は製鋼の基礎反應の研究上、熔鋼酸素の定量の必要に迫られたので従來の真空熔融法を検討し、炭素



第1圖 真空熔融酸素分析装置

18) Jordan, L. and C. Vacher : U.S. Bur. Stand. Reseach Pap. No. 136.

19) Schaff, J. and E. Schumacher : Metals and Alloys, 4 (1932), 712.

20) Meyer, O. and T. Castro : Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932/33), 191.

21) 宗宮尙行 : 鐵鋼, 27 (1941), 184, 297.

22) 田尻惟一, 柴田善一 : 鐵鋼, 25 (1939), 198.

23) 的場幸雄, 不破 祐 : 選研彙, 9 (1953), 241.

螺旋爐を使用した分析装置を組立て、その適用性について2,3の實驗をなしたのでその概要に就て報告する。尙ほ本研究に於ては、ガス成分中酸素を主眼とし、序に窒素の定量も併せて検討し水素については除外した。

## 2. 分 析 装 置

### A) 分析装置の概略

第1圖に全装置を示す。本装置に於て、真空爐(B)と水銀4段擴散ポンプ(D)の間は直径50mm,長さ270mmの硝子管を使用し、水銀4段擴散ポンプは徳田製作所製20 l/minの性能を有するものを使用し爐内の排氣速度を大にする様に努め、その他水銀カット,水銀リフトを使用する事により出来るだけグリースを使用する部分を少くし、グリースに由來する空値を小さくする様に努めた。以下装置の詳細に就て述べる。

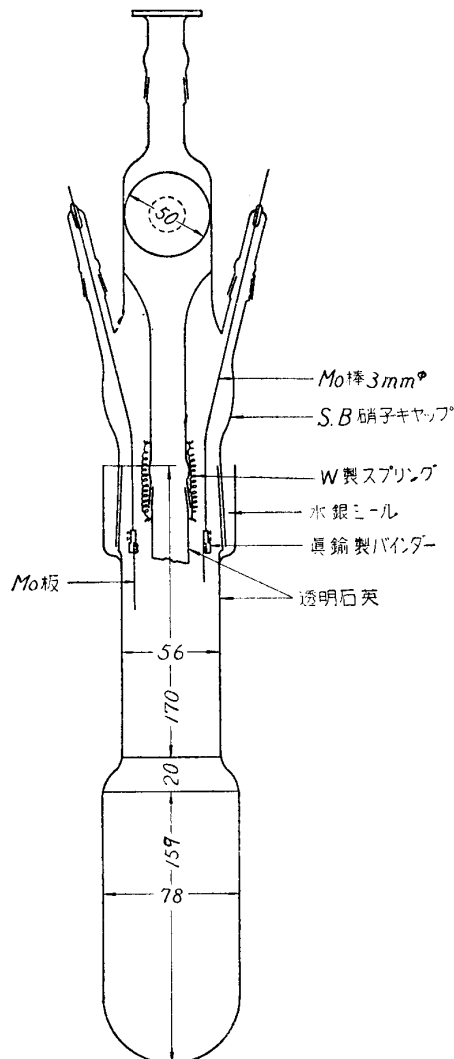
### B) 真空爐の構造

#### 1) 反 應 管

反應管は透明石英製のもので、その寸法は第2圖に示す如きものである。キャップはSB硝子製で反應管との摺合せ部分は水銀シールとし、極く少量のシリコングリースを用ひるのみで完全に氣密に出来る様にした。電極には直径3mmのMo棒を硝子に封じ込み、これの先端に眞鍮製バインダーを付けて、これに厚さ0.5mm,巾15mmのMo板を止め、この先に炭素螺旋爐を吊した。Mo棒を封じ込んだ硝子管とキャップの間には摺合せ部分を作り、封じ込み部分の破損に對して容易に修理出来る様にした。キャップ上部の測溫用窓は蒸發金屬によつてくもる事がよくあるので、圖の如く摺合せにして凝着金屬の除去を容易にした。測溫は電解鐵とNiによつて補正した光高溫計によつて行つた。

#### 2) 加 熱 爐

炭素螺旋爐は第3圖に示す如きもので、材質は坩堝を除き全部大和田カーボンより購入せる灰分0.1%以下の黒鉛棒を加工して作つた。螺旋部は外徑32mm,内徑28mm,全長106mmの圓筒を上下夫々約13mm残して巾2mm,ピッチ2mmの螺旋狀に切り、上下にはピッチ0.5mmのネジを切つて圖の如く止める様にした。螺旋部の外側には内徑36.6mm,肉厚2mmの黒鉛の圓筒(A)をセットし更にその外側に厚さ0.2mmのMo板を2重に巻く事によつて熱の遮斷を出来るだけ完全にした。この1番外側の板には厚さ0.5mm,巾15mmのMo板を鉸止めにして、これを前述の眞鍮性バインダーに止める様にした。電極の他の1端は螺旋部の上部に切つたネジにはめた圖の如き黒鉛製の部品(G)に厚さ0.2mm,巾3mmのMo帶を用ひて厚さ0.5mm,巾15mmのMo板を止め、上部に於て圖に示す如く石英製の碍子を使用して固定し電流の回路を形成せしめると同時に、螺旋部を爐の他の構造物に對して固定した。石英の碍子は圖のeの如き形を有するもの1個と、fの如き厚さ1mmの石英板2枚で1組となつて居り、これ等は石英細工によつて大體の形を作つた後カーボランダムで精密に仕上げをした。電極となるMo板には4角の穴を作りこれを圖の如くeの兩側にはめ、更にその外側にfをはめこれをMo製



第2圖 反 應 管

ビスで止める。坩堝容器 (C) は外径 23mm で螺旋 (B) との間隔は 2.5mm あるので、これ等の接触による短絡は完全に防止出来る。坩堝 (D) は日本カーボン製の灰分 0.03% 以下の素材を内径 15mm, 肉厚 2mm, 深さ 41mm に加工した。これで最大 40g 迄は分析出来る。坩堝の上部には E, F なる部品をセットし、保温をよくし且つ、分析中に起る試料の飛散を防ぐ様にした。

この爐の温度と電流との関係は次の様であつた。

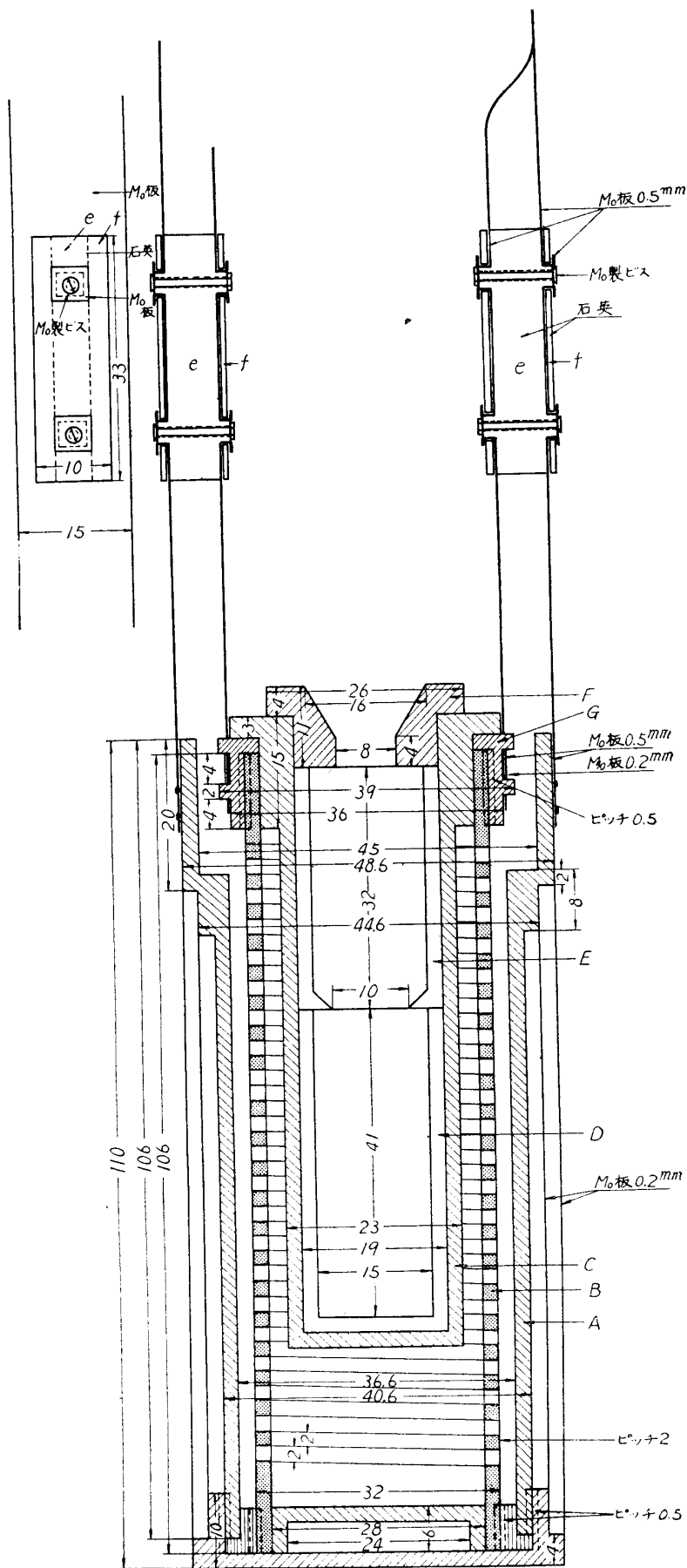
電流(amp)	20	18	16.5	15.2
温度(°C)	1,940	1,800	1,700	1,600

3) ガス捕集ポンプ及びオルザット微量ガス分析装置  
 ガス捕集ポンプ, オルザット微量ガス分析装置は第1圖の如くいづれも學振法の水素定量装置と大體同じであるが的場, 不破兩氏の報告<sup>23)</sup>を参考としてガス捕集ポンプの水銀滴下管の毛管部は内径1.8mmにし, その上部は第1圖に示した様な形とした。オルザット微量ガス分析装置のガス吸収管は2本とし, その中の1本は豫備で, コック及び球面摺合せ部分を少くしグリースによる水銀の汚濁を減ずる様にした。又爆發ピペットの代りに燃焼ピペットを使用した。

### 3. 實驗操作

#### A) 試料調製

試料は旋盤で直径 7mm に削り 1 個の重量が大體 4g~5g になる様に切断し, これをエメリーで 03 迄磨き, ピンセット, 脱脂綿を用ひてベンチン中で洗滌し, これを更にピンセットを用ひてベンチン中で慎重に洗滌した後ガーゼでふき, 鹽化カル



第3圖 炭素螺旋爐

シュムのデシケーター中で乾燥後秤量する。

B) 分 析 操 作

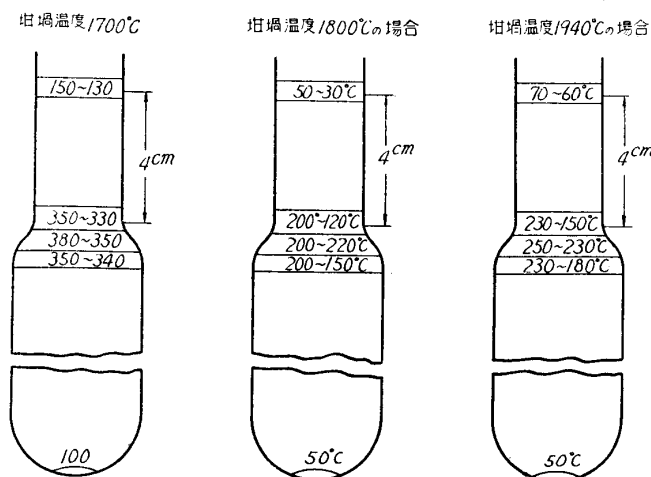
第1圖の如く爐の取付けが終つたならば油廻轉ポンプ (A) を働かせて装置内の壓力を  $3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mmHg}$  迄排氣する。この場合水銀カット (F) の水銀は U 字部より下にある様にする。装置内の壓力が  $3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mmHg}$  になつた後、水銀擴散ポンプ (D), (E) を働かせて  $1 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  以下に排氣する。その後炭素螺旋爐に約 3amp の電流を通じて 2 時間保持し後は 5 amp/15min の割合で 20amp 迄通電する。この状態に約 4~5 時間保持すると爐内の壓力は  $1 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  になる。爐内の壓力が  $1 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  に迄降下したならば、電流を 18amp にして坩堝の溫度を  $1,800^\circ\text{C}$  に調節する。この時爐内の壓力は  $7 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  になつて居る。その後水銀カット (F) の水銀を (I) 迄上げ同時に水銀滴下ポンプ (G) を働かせ 1 時間毎に空試験値を求め、その値が一定 (大體  $0.03 \text{cc}/15 \text{min}$ ) となつたならば試料を水銀リフト (C) より入れて更に 20 分放置して壓力が  $7 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  であれば試料を磁石によつて坩堝内に投入する。投入後最初は 15 分、後に 10 分毎に爐内の壓力を測定し試料投入前の壓力になつたならば、捕集されたガスをオルザット分析装置に送り、次の試料を装置内に入れ 15~20 分放置し、その間にオルザット分析装置に送られたガスを分析する。15~20 分放置する理由は試料に吸着された空氣、及び試料に附着して入つた空氣を除く爲で 15~20 分後爐内の壓力を測定して  $7 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{mmHg}$  であれば試料を投入する。

4. 實 驗 結 果

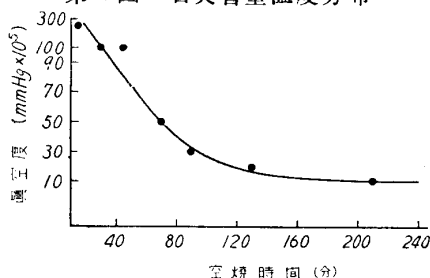
A) 豫 備 實 驗

1) 反應管溫度分布

反應管壁の溫度は壁に蒸着した金屬によるガス吸着<sup>10)</sup>と大きな關係を有するので蒸發金屬が附着する部分及び底部の溫度を測定した。但し測定は反應管の外側より行つたので内側ではこれより



(a) 空冷しない場合 (b) 空冷せる場合  
第4圖 石英管壁溫度分布



第5圖 水銀擴散ポンプ (D), (E), 油廻轉ポンプ (A) を使用して排氣せる場合の  $1,940^\circ\text{C}$  に於ける空焼時間と真空度との關係

高くなくなつて居るであろう。その結果は第4圖に示す。b は扇風機にて空冷した場合、a は空冷しない場合である。蒸着した Mn 被膜による CO の吸着は  $300^\circ\text{C}$  附近に於て最も少く、 $300^\circ\text{C}$  より上下に於て高くなる<sup>10)</sup>と報告されて居るから、空冷しない場合の方が吸着は少いと考へられるが、反應管の上部迄加熱され、實驗終了後冷却中にキャップが破損する虞れがあるので空冷する事にした。

2) 空焼時間と真空度

爐内溫度が  $1,940^\circ\text{C}$  になつてから後の空焼時間と真空度の關係の一例を示すと第1表、第5圖の如し。従つて空焼は 4 時間行へば充分であるが實際の分析には 5~5.5 時間行つた。

3) 空 試 験

$1,940^\circ\text{C}$  値に於て種々の真空度に達した時溫度を  $1,800^\circ\text{C}$  に下げて滴下ポンプを働かせて空試験値を求め第2表の如き結果を得た。これを圖示すると第6圖の如くになる。

第1表 1,940°C に於ける空焼時間と真空度

時 間(min)	15	30	45	70	90	130	150	210
真空度 (mmHg)×10 <sup>4</sup>	25	10	10	5	3	2	1.5	1

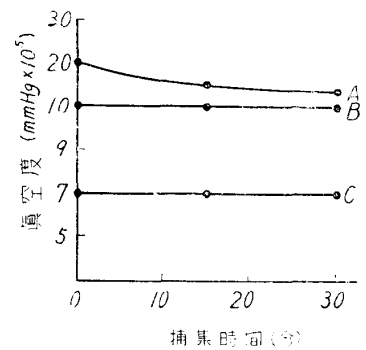
第2表 1,800°C で空試験を行つた場合の真空度一時間一空値の關係

條 件	1,940°C に於て3×10 <sup>-4</sup> mmHg迄排氣し、その後1,800°Cにて水銀滴下ポンプを使用しガスを捕集した場合			1,940°C に於て1.5×10 <sup>-4</sup> mmHg迄排氣しその後1,800°Cにて水銀滴下ポンプを使用しガスを捕集した場合			1,940°C に於て1×10 <sup>-4</sup> mmHg迄排氣しその後1,800°Cにて水銀滴下ポンプを使用しガスを捕集した場合		
	時 間 (min)	0	15	30	0	15	30	0	15
真空度 (mmHg)×10 <sup>5</sup>	20	15	13	10	10	10	7	7	7
空試験値(cc/15min)	0	0.23	0.2	0	0.17	0.14	0	0.06	0.05

即ち 1,940°C に於て少くとも 1×10<sup>-4</sup>mmHg 迄排氣しないと空試験値が大で且つ其の變化が大きい。上の實驗例は比較的真空の高い場合の例で第5表にみられる様に實際の分析は0.03cc/15min以下で行はれた。又空試験に於ける放出ガスの分析結果の一例は第3表の通りである。本表より明らかなやうに空試験に於ける放出ガスは殆ど窒素と水素よりなり CO ガスは非常に少い。

第3表 種々の温度で行つた空試験に於ける放出ガスの組成

温度(°C)	H <sub>2</sub> (%)	CO(%)	CO <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)
1,800	37.88	8.33	0	53.79
1,807	43.28	9.51	0	47.21
1,900	37.88	8.33	0	53.79



第6圖 A. 水銀擴散ポンプ油廻轉ポンプを使用し1,940°C に於て 3×10<sup>-4</sup>mmHg迄排氣しその後1,800°Cにて水銀滴下ポンプで捕集せる場合の捕集時間と真空度の關係  
B. 同じく1,940°Cにて1.5×10<sup>-4</sup>mmHg迄排氣せる場合  
C. 同じく1,940°Cにて1×10<sup>-4</sup>mmHg迄排氣せる場合

B) 分析結果

1 試 料

本分析装置の精度並びに適用性等を檢討するため學術振興會第19委員會鐵鋼ガス分析協議會において真空熔融法によるガス分析法の綜合研究のための標準試料として作成した數種の試料を東北大金屬工學科的的場教授より分讓して頂きこれを試料とした。試料の種類並びにその分析値は第4表の如し。

第4表 分析試料の鋼種並びに組成

鋼種	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Ni(%)	Cr(%)	Mo(%)	Al(%)	Cu(%)
窒化鋼(X)	0.52	0.35	0.13	0.020	0.019	0.32	1.56	0.28	0.80	—
Alキルド鋼(S)	0.09	0.01	0.26	0.006	0.032	—	—	—	0.010	0.14
代用窒化鋼(M)	0.31	0.32	0.54	0.021	0.004	—	1.56	0.19	1.15	—
Ni-Cr鋼(T)	0.29	0.25	0.42	0.018	0.011	2.75	0.81	—	—	—

上記試料は數ヶ所の作業所に於て出来るだけ酸素に就て偏析のない様に注意して調製の上標準試料として各所に送付したものである。

2 分析結果

上記試料を種々の温度に於て酸素及び窒素に就て定量した結果は第5表の通りである。

第5表を見ると分析温度と〔O〕%の間には餘り顯著な關係はない様である。然し 1,800°C と 1,600°C の値を比較すれば 1,800°C の値の方が大體高くなつて居る。特に試料が Mn を多く含んで居る代用窒化鋼, Ni-Cr 鋼に於ては温度が高くなる程その〔O〕%は高くなる。これは高温になる程抽出時間が長くなつて居る爲でもあるが、尙其の他に例へば Al キルド鋼の 1,800°C と

第5表 各試料の分析結果

## I. 試料: 窒化鋼

分析條件: 空焼時間5.5hr, 空焼温度1,940°C, 到達真空度 $7 \times 10^{-5}$ mmHg, 空値(1,800°Cに於て)0.025cc/15min

試料記號	分析温度(°C)	分析開始壓 (mmHg) $\times 10^5$	分析終了壓 (mmHg) $\times 10^5$	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O](%)	[N](%)
X-70	1,800	5	7	75	5.4319	0.0024	0.0098
X-70	1,800	7	7	60	5.1806	0.0015	0.0060
X-70	1,700	7	7	50	4.6322	0.0037	0.0065
X-70	1,600	5	5	60	4.9677	0.0020	0.0114

## II. 試料: Alキルド鋼

分析條件: 空焼時間5hr, 空焼温度1,940°C, 到達真空度 $7 \times 10^{-5}$ mmHg, 空値(1,800°Cに於て)0.03cc/15min

試料記號	分析温度(°C)	分析開始壓 (mmHg) $\times 10^5$	分析終了壓 (mmHg) $\times 10^5$	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O](%)	[N](%)
S-141	1,800	5	7	35	5.0631	0.0154	0.0092
S-141	1,800	5	7	40	4.8036	0.0134	0.0104
S-141	1,700	7	7	50	4.7972	0.0158	0.0101
S-141	1,700	7	7	55	4.7826	0.0140	0.0099
S-141	1,600	5	5	50	5.4904	0.0112	0.0119

## III. 試料: 代用窒化鋼

分析條件: 空焼時間5.5hr, 空焼温度1,885~1,940°C, 到達真空度 $7 \times 10^{-5}$ mmHg, 空値(1,800°Cに於て)0.011cc/15min

試料記號	分析温度(°C)	分析開始壓 (mmHg) $\times 10^5$	分析終了壓 (mmHg) $\times 10^5$	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O](%)	[N](%)
M-70	1,800	5	7	60	4.3407	0.0030	0.0078
M-70	1,800	7	7	60	4.4223	0.0029	0.0065
M-70	1,700	5	7	60	4.3165	0.0012	0.0066
M-70	1,700	7	7	50	4.3561	0.0024	0.0092
M-70	1,600	7	7	45	3.6997	0.0021	0.0101

## IV. 試料: Ni-Cr鋼

分析條件: 空焼時間5.5hr, 空焼温度1,940°C, 到達真空度 $7 \times 10^{-5}$ mmHg, 空値(1,800°Cに於て)0.025cc/15min

試料記號	分析温度(°C)	分析開始壓 (mmHg) $\times 10^5$	分析終了壓 (mmHg) $\times 10^5$	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O](%)	[N](%)
T-341	1,800	7	7	40	4.3151	0.0045	0.0094
T-341	1,800	5	7	60	4.4454	0.0058	0.0125
T-341	1,700	5	5	50	4.6451	0.0044	0.0108
T-341	1,600	4	5	40	4.4503	0.0034	0.0094

## V. 試料: Ni-Cr鋼

分析條件: 空焼時間4hr, 空焼温度1,940°C, 到達真空度 $7 \times 10^{-5}$ mmHg, 空値(1,800°Cに於て)0.03cc/15min

試料記號	分析温度(°C)	分析開始壓 (mmHg) $\times 10^5$	分析終了壓 (mmHg) $\times 10^5$	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O](%)	[N](%)
T-260	1,800	5	7	40	4.6800	0.0037	0.0103
T-260	1,800	5	7	40	4.6373	0.0037	0.0099
T-260	1,700	7	7	25	4.5690	0.0033	0.0089
T-260	1,700	7	7	40	4.7203	0.0037	0.0091

1,600°Cに於ける分析値, 及び Ni-Cr 鋼(T-341)の1,800°Cと1,600°C及び1,800°Cと1,700°Cの分析値に示される如く, 抽出時間が同じ, 或ひは短くとも高温に於ける分析値の方が高くなつて居るがこれは酸化物の被還元速度の差及び試料中のMnが分析中に蒸發して反應管壁に凝縮し被膜を作り, このMn被膜がCOガスを吸着するため等に起因すると考へられる. 然しながら, これ等の點については尙検討しなければならぬ.

窒素は代用窒化鋼では低温の方が高い値を示す. 窒素は器壁に凝縮しつゝあるAlにより強く吸着される.<sup>10)</sup> 温度が高い程Alの凝縮速度は速く従つて窒素の吸着される量も多くなる. 従つて代用窒化鋼の如きAlの含有量の大きなものに於ては分析温度の影響が大きい. 窒化鋼, Alキルド鋼に於ても多少その傾向は見られるがNi-Cr鋼の如きAlを含有しないものに於ては逆の傾



向が見られた。

3 各所分析値との比較

上記試料を各所に於て分析した結果を學術振興會第19小委員會ガス分析協議會<sup>24)</sup>に於て一括し

第6表 各所分析値の比較

I. 試料：窒化鋼

試料記號 X	分析所	脱ガス温度 (°C)	脱ガス時間 (hr)	分析温度範圍 (°C)	分析開始の力壓 (mmHg) × 10 <sup>5</sup>	空試験値 (cc/hr)	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O] (%)	[N] (%)	加熱方法
A	2,000	2,000	2.5	1,895~1,905	7~20	0.16	30	3.704~3,756	0.0021		炭素管状抵抗爐 2.5KW
		2,000<	2	1,740±20		0.4>	5~15	5.440~6.2530	0.0025	0.005	
	B	"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.003	水銀放電間隙式
		"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.003	高周波爐 5KW
		"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.004	
		"	"	"	"	"	"	"	0.001	0.004	
C	1,880	2	1,800	3	0.6	20	5.5~6.1	0.0010		水銀放電間隙式 12KW 高周波爐	
D	1,880	4	1,800~1,950	0.6~1.0	0.12~0.16	35~40	8.800~9.286	0.0016		炭素螺旋爐 2KW	
E	2,100	4	1,700~1,900	1	0.21~0.27	45	8.3815~9.2172	0.0013		水銀放電間隙式 7KW 高周波爐	
F	1,600	0.5	1,500	89	0.192	15	3.575	0.0010		W線コイル加熱爐 1.5KW	
G	1,600	0.5	1,550	6	0.035	20	0.7463~0.7600	0.0021		真空管式高周波爐 3KW	
H	2,050	2.5~3	1,700~1,800	1~4			10~20	5.1~5.4	0.0025		水銀放電間隙式 高周波爐 (20KW)
	2,000	4~5	1,750	8~9	0.11~0.16	20	5.19~5.37	0.0017		炭素螺旋爐 7KW	
I	"	"	"	"	"	"	"	0.0016		真空管式高周波爐 5KW	
J	1,680	7	1,680	80	0.16	30	7.6891~7.6980	0.0018			
K	1,950	2.5	1,760	2	0.30	15	7.034~7.392	0.0024		水銀放電間隙式 高周波爐 15.5KW	
L	1,800~1,900	2.5~10	1,700	15	0.66	20	7.7616~7.8505	0.0020	0.0040	水銀放電間隙式 高周波爐 7.0~10.5KW	
M	2,000	3	1,650		0.09	12	6.526~6.782	0.0014		水銀放電間隙式 高周波爐 12KW	
選研	1,940	5.5	1,600~1,800	5~7	0.1	50~75	5.4319~4.6322	0.0027	0.0084	炭素螺旋爐 1.8KW	

II. 試料：Alキルド鋼

試料番號 S	分析所	脱ガス温度 (°C)	脱ガス時間 (hr)	分析温度範圍 (°C)	分析開始の力壓 (mmHg) × 10 <sup>5</sup>	空試験値 (cc/hr)	抽出時間 (min)	試料重量 (g)	[O] (%)	[N] (%)	加熱方法
A	2,000	2,000	2.5	1,890~1,900	20	0.24~0.30	30	3.818~3.321	0.0109		炭素管状抵抗爐 2.5KW
		2,000<	2	1,740±20		0.4>	10~15	6.2098~6.8802	0.0095	0.007	
B	"	"	"	"	"	"	"	"	0.0105	0.004	水銀放電間隙式 5KW
	"	"	"	"	"	"	"	"	0.011	0.0045	高周波爐
	"	"	"	"	"	"	"	"	0.011	0.0045	
	"	"	"	"	"	"	"	"	0.0115	0.004	
	"	"	"	"	"	"	"	"	0.010	0.005	

24) 學術振興會19委報告 3317號

試料 番號 S	分 析 所	脱ガス 温 度 (°C)	脱ガス 時 間 (hr)	分析温度 範 圍 (°C)	分析開始の 力 壓 (mmHg)×10 <sup>5</sup>	空試 驗 値 (cc/hr)	抽出 時間 (min)	試量重量 (g)	[O] (%)	[N] (%)	加 熱 方 法
C		1,880	2	1,830	3	0.6	20	5.4~5.7	0.0113		水銀放電間隙式 高周波爐 12KW
D		1,950	4	1,950	0.6~0.7	0.04	30	9.054~ 10.886	0.0142		炭素螺旋爐 2KW
E		2,100	3	1,700~ 1,900	1	0.12~ 0.40	30	7.1923~ 7.4702	0.0156		水銀放電間隙式 高周波爐 7KW
F		1,600	0.5	1,500	89	0.192	15	3.266~ 5.362	0.0054		W線コイル加熱爐 1.5KW
G		1,600	0.5	1,550	6	0.035	20	0.7440~ 0.7705	0.0154		眞空管式高周波爐 3KW
H		2,050	2.5~3	1,770~ 1,800	3~5		10~23	5.6~5.85	0.0117		水銀放電間隙式 高周波爐 (20KW)
I		2,000	4~5	1,650	6~7	0.04~ 0.08	15	5.01~ 5.65	0.0122		炭素螺旋爐 7KW
J		1,700	7	1,700	50	0.30	30	4.8455~ 5.1500	0.0141		眞空管式高周波爐 5KW
K		1,800	3	1,760	3~4	0.576	15	7.221~ 7.668	0.0115	0.00686	水銀放電間隙式 高周波爐 15.5KW
L	}	1,800~ 1,900	2~10	1,650	3~15	0.25~ 0.54	30	6.1106~ 7,900	0.0154	0.00396	水銀放電間隙式 高周波爐 7.0~10.5KW
		"	"	1,700	"	"	"	"	0.0136		高周波爐
M		2,000	3	1,650		0.1	12	0.868~ 2.636	0.0162		水銀放電間隙式 高周波爐 12KW
N		1,800	0.5	1,600	1	0.035	25	2.246~ 2.276	0.0151		眞空管式高周波爐 (5KW)
選研		1,940	5	1,600~ 1,800	5~7	0.12	35~55	5.4904~ 4.7826	0.0135	0.0103	炭素螺旋爐 1.8W

## III. 試 料 : 代用窒化鋼

試料 番號 M	分 析 所	脱ガス 温 度 (°C)	脱ガス 時 間 (hr)	分析温度 範 圍 (°C)	分析開始の 力 壓 (mmHg)×10 <sup>5</sup>	空試 驗 値 (cc/hr)	抽出 時間 (min)	試料重量 (g)	[O] (%)	[N] (%)	加 熱 方 法
A		2,000	2.5	1,885~ 1,900		0.24~ 0.36	30	3.794~ 3.914	0.0027		炭素管狀抵抗爐 2.5
		2,000<	2	1,740± 20	20	0.4>	10~15	5.5269~ 6.8990	0.002	0.006	
		"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.0065	
B		"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.007	水銀放電間隙式 5KW
		"	"	"	"	"	"	"	0.0015	0.0065	高周波爐
		"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.0065	
		"	"	"	"	"	"	"	0.002	0.007	
C	}	1,880	2	1,800	3	0.6	20	5.1~5.4	0.0174		水銀放電間隙式 12KW
		"	"	1,750~ 1,800	"	"	"	5.9~6.4	0.0015		高周波爐
D		1,950	4~4.5	1,950	0.7~0.8	0.12	30~35	9.870~ 10,250	0.0023		炭素螺旋爐 2KW
E		2,100	3.5	1,800~ 1,900	1	0.2	45	8.4940~ 8.7878	0.0011		水銀放電間隙式 高周波爐 7KW
F		1,600	0.5	1,500	89	0.192	15	4.310	0.0015		W線コイル加熱爐 1.5KW
G		1,600	0.5	1,550	6	0.035	20	0.7955	0.0016		眞空管式高周波爐 3KW
H		2,050	3	1,700~ 1,800	2~5		10~20	5.9~6.2	0.0028		水銀放電間隙式高周波 爐 (20KW)
I	}	2,000	4~5	1,750	8~9	0.11~ 0.16	20	5.50	0.0030		炭素螺旋爐 7KW
		"	"	1,750	"	"	"	5.71~ 6.46	0.0021		(試料の約 1/3 量の Sn を添加)
J		1,750	7	1,760	40	0.32	35	7.6553~ 7.7089	0.0036		眞空管式高周波爐 5KW
K		1,950	3	1,760	7	0.664	15	7.469~ 7.972	0.0024		水銀放電間隙式 高周波爐 15.5KW

試料 番 號 M	分 析 所	脱ガス 温 度 (°C)	脱ガス 時 間 (hr)	分析温度 范 圍 (°C)	分析開始の 力 壓 (mmHg)×10 <sup>5</sup>	空試 驗 値 (cc/hr)	抽出 時 間 (min)	試量重量 (g)	[O] (%)	[N] (%)	加 熱 方 法
選 研	L	1,800~ 1,900	4	1,700	10	0.21	20	7.8017~ 7.1820	0.00145	0.00516	水銀放電間隙式 高周波爐 70~10.5KW
	M	1,920~ 2,000	3	1,650		0.10~ 0.09	12	1.489~ 5.910	0.0022		水銀放電間隙式 12KW 高周波爐
		1,885~ 1,940	5.5	1,600~ 1,800	5~7	0.044	45~60	3.6997~ 4.4223	0.0025	0.0090	炭素螺旋爐 1.8KW

## IV. 試 料 : Ni-Cr 鋼

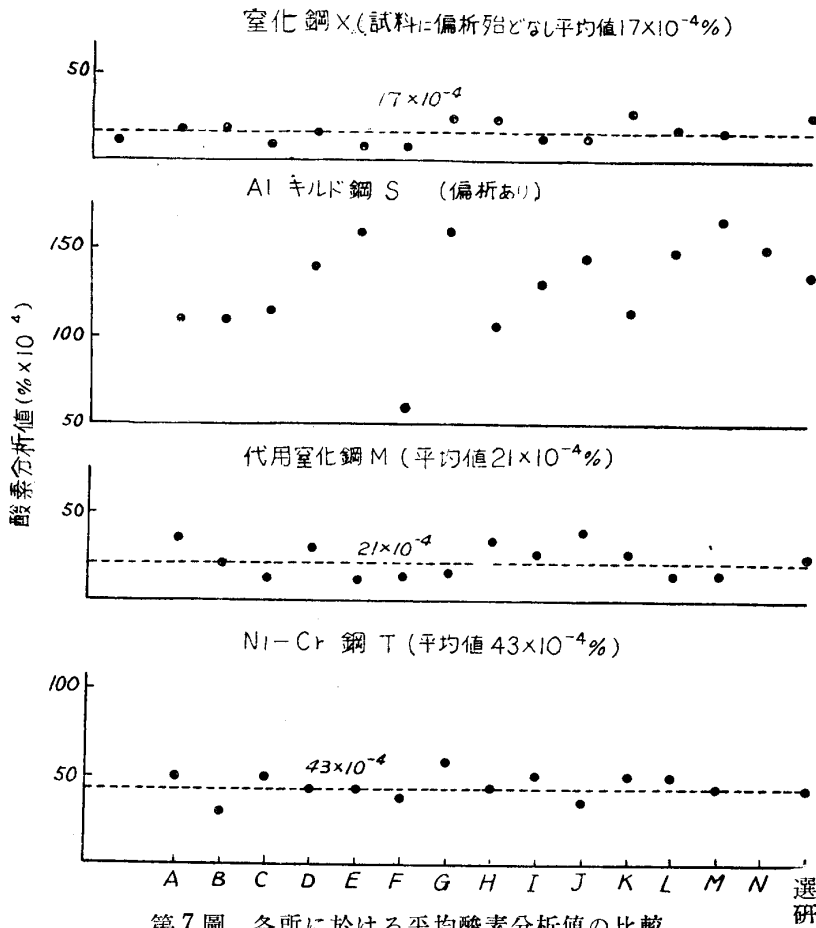
試料 番 號 T	分 析 所	脱ガス 温 度 (°C)	脱ガス 時 間 (hr)	分析温度 范 圍 (°C)	分析開始の 力 壓 (mmHg)×10 <sup>5</sup>	空試 驗 値 (cc/hr)	抽出 時 間 (min)	試料重量 (g)	[O] (%)	[N] (%)	加 熱 方 法
A		2,000	2.5	1,890~ 1,895		0.2	30	3.928~ 3.957	0.0053		炭素管状抵抗爐2.5KW
		2,000<	2	1,740± 20	18	0.4>	5~15	0.2643~ 6.9861	0.0053	0.0055	
		"	"	"	"	"	"	"	0.0035	0.0055	
B		"	"	"	"	"	"	"	0.003	0.005	水銀放電間隙式 5KW
		"	"	"	17	"	"	"	0.004	0.0045	高周波爐
		"	"	"	"	"	"	"	0.0035	0.005	
		"	"	"	"	"	"	"	0.004	0.0055	
C		1,880	2	1,800	3	0.6	20	5.5~6.0	0.0051		水銀放電間隙式 12KW 高周波爐
E		2,100	3	1,700~ 1,900	1	0.3~ 0.45	20	8.6138~ 8.9529	0.0043		水銀放電間隙式 7KW 高周波爐
F		1,600	0.5	1,500	9	0.192	15	3.772~ 4.191	0.0036		W線コイル加熱爐 1.5KW
G		1,600	0.5	1,550	6	0.035	20	0.7590~ 0.7640	0.0061		真空管式高周波爐 3KW
H		2,050	2.5~3	1,700~ 1,800	2~4		10~15	6.0~6.2	0.0042		水銀放電間隙式 高周波爐 (20KW)
I		2,000	4~5	1,650	6~7	0.04~ 0.08	15	5.11~ 5.31	0.0044		炭素螺旋爐 7KW
J		1,680	7	1,680	70	0.10	30	12.2516~ 13.3511	0.0033		真空管式高周波爐 5KW
K		1,950	2	1,760	2	0.440	15	8.088~ 8.314	0.0039		水銀放電間隙式 高周波爐 15.5KW
L		1,800~ 1,900	2.5~ 10	1,760	15	0.66	20	7.8998~ 7.9800	0.00454	0.00308	水銀放電間隙式 高周波爐 7.0~10.5KW
		1,940	4	1,740	0.8	0.12	25	11.837~ 13.447	0.0042		炭素螺旋爐 2KW
選 研		2,000	3	1,650		0.1	12	2.847~ 3.423	0.0038		水銀放電間隙式 12KW 高周波爐
		1,940	5.5	1,600~ 1,800	4~7	0.10	40~60	4.3151~ 4.6451	0.0041	0.0099	炭素螺旋爐 1.8KW
		"	4	"	5~7	0.12	25~40	4.5690~ 4.7203	0.0037	0.0095	

た結果の一部と比較すれば第6表の通りである。分析は各所とも2~3の温度に於て實施したが何れも温度の影響はあまり大きくなかつたので全平均値を以つて分析値として示した。

表には各分析個所をA, B, C…の記號で示し参考のため脱ガス温度, 脱ガス時間, 分析温度, 空試験値, 抽出時間, 加熱方法等も略記した。

第6表の結果を各試料別に横軸に分析個所を取り縦軸に[O]%をとり圖示すれば第7圖の様になり各所の分析結果は窒化鋼0.0010~0.0027%[O], Ni-Cr鋼0.0030~0.0045%[O], 代用窒代鋼0.0011~0.0036%[O]となり當所の分析結果もその範圍に入つて居るがAlキルド鋼に就ては0.0095%~0.0162%[O]となりこれは試料の偏析等の影響もあるものと思はれる。

表には参考の爲窒素の分析値も附記したが窒素に就ては當所の分析結果は可成り高い値を示しこの點更に検討を要する。



第7圖 各所に於ける平均酸素分析値の比較

5. 總 括

鋼中の全酸素を分析定量する目的で真空熔融装置を組立て一應前記の如き結果を出す迄に至つた。

装置の點については炭素螺旋爐は温度の調節が簡単であり、又高周波爐に見られる如き爐内の器壁に凝着した蒸發金屬の放電による氣體吸着<sup>10)</sup>の心配は少いが使用する黒鉛の量が多くなるので品質が悪いと分析に大きな悪影響を及ぼし、且つ破損に對する心配が高周波爐の場合に比して大きい。水銀リフトの使用はグリースの使用部分を少くし、且つ分析直前に装置内に試料を入れる事が出来るので時間の點に於て優れて居るが試料に吸着、或は水銀と試料との間にはさまれ

て微量の空氣が装置内に入る事、水銀が汚れて居ると、これが試料に附着して爐内に入る缺點がある。その他爐内に起るガス吸着を出来るだけ避ける爲に、水銀4段擴散ポンプと爐との間を更に出来るだけ短く且つ太い硝子管で接続し爐内のガスの排氣速度を高める事、及び捕集されないで残るガスの量を少なくする爲に水銀2段擴散ポンプと水銀滴下ポンプの間の空間をより小さくする事が望しい。オルザットガス分析装置に使用せる毛管は始め 0.8mm 内徑のものであつたが、工作の困難及びグリースによる汚濁の點などを考慮すると 1mm のものの方がよい様である。ガス捕集器の大きなコックの部分に捕集されたガスが溜つて上昇しない事がよく見られる。従つてこのコックは無く水銀滴下管を上部迄裝入して出来るだけガスが溜り易い様にした方がよい様と思はれる。

分析結果については、分析温度は試料によつて適當な温度があると思はれるが本装置に於ては大體 1,700°C が適當である。抽出時間が他の所に比して長いがこれは装置の改良により短縮出来ると思われる。

酸素の分析結果は他所の結果と比べ一應信頼出来るものと思はれる。温度と酸素分析値の間には餘り顯著な關係はない様であるが、1,800°C と 1,600°C とを比較すれば 1,800°C の方がやゝ大きい値を示した。特に試料中の Mn 含有量が高い時にはこの傾向が明らかに見られる。鋼中の酸化物の被還元度抽出時間の他に Mn の皮膜による CO ガスの吸着も關係するものと思はれる。

本装置による窒素の分析に就ては尙検討を要する。

本装置の製作に當つては東北大學工學部不破祐氏並びに日本特殊鋼株式會社澤繁樹氏に種々御助言を頂き、又酸素分析の検討に當つては東北大學工學部教授的場幸雄氏に標準試料の提供を受け、分析結果の比較値として學術振興會第19委員會ガス分析協議會の研究結果の一部を引用し得た事は同委員會主査東京大學工學部教授宗宮尙行氏の御厚意によつたもので擱筆するに當り上記各位に深厚の謝意を捧げる。又装置の製作に協力された東北大學選鑛製鍊研究所松田勇、菊地庄吉兩氏の勞を多とする。