

真空溶融法による鋼中酸素分析時に生ずる 蒸着膜のガス吸収について*

阿部吉彦**・田村 稔***・高沢新太郎***

On the Gas Absorption in Condensed Film Accompanied in Oxygen Determination of Steel by Vacuum Fusion Method

Yoshihiko ABE, Minoru TAMURA and Shintaro TAKAZAWA

Synopsis:

Condensed elements in bath are evaporated during vacuum fusion, accomplishing the absorption of CO extracted from bath, and authors could exactly recognize through the use of the gas analyzer "Exhalograph" that high speed of pumping system is to be in avail for the decrease of above phenomena, as had already been presumed by many workers.

In addition, to investigate on the behaviour of condensed element during vacuum fusion the further experiments were carried out with pure iron added condensed elements such as Al, Mn and Cr, of which the results obtained showed that the origin of evaporation of condensed elements should be caused in physical state of bath. The decrease of determined value of oxygen attributable to condensed elements, therefore, would occur when the amount of these elements in bath rise above allowing limit, and be reduced in bath constituted from Ni, in which the evaporation of condensed elements is considerably defended. Whereas complete determination of oxygen would be accomplished if the fluidity of carbon-saturated bath, which corresponds to the form of graphite, is less viscous, in spite of the amount of condensed elements, and the form of graphite was transformed to less viscous one with simultaneous addition of Ce, but not with bath added previously Ce, because the effect of Ce is not continued.

(Received 28 Dec. 1967)

1. 緒 言

鉄鋼中の酸素分析法については種々の方法が検討されているが、実用面より見た場合真空溶融法がもつとも一般的である。しかしこの場合試料中に蒸発性の元素が含まれていると分析結果が低くなることが多くの研究者によつて指摘されており、このことが本方法の最大の欠点とされている。

すなわち Al, Mn および Cr のごとき蒸発性元素は真空溶融時に炉内で蒸発し、かつ蒸着膜を生成して抽出される CO ガスを吸収し、そのため試料中含有酸素の完全定量を阻害するが、この場合蒸発性元素が CO ガスを吸収する機構については蒸発性元素がガス状態にあつて CO ガス分子と衝突して吸収反応をおこしそのまま蒸着する過程と蒸発した金属が被膜を生成した後 CO ガスを吸着する過程の 2 つがあげられている。したがって前者については炉内におけるガスの平均自由行路の大きさが問題となり、試料投下直後のごとき発生ガス圧が著しく高くなる機会は可及的に除去されることが必要となろう。この点について KRAUS ら¹⁾ は平均自由行路に代え

て排気する容器中のガス粒子の平均した滞留時間に注目して

$$\begin{aligned} & \text{排気容器における平均滞留時間} \\ & = \text{有害な容積 (Schädliche Volumen****)} / \\ & \quad \text{ポンプ系吸引能力} \end{aligned}$$

の式を与え、この平均滞留時間を溶融物中でのガスの平均滞留時間として算出した 2 sec²⁾ より小にするため 50 l/sec 以上の吸引能力のあるポンプが必要であるとしている。

なお後者については蒸着膜がガスを吸収するにはある温度条件があり、蒸着膜の種類によつて差はあるが 200~700°C の温度範囲外においては CO ガスの吸収が著しく低減されるといわれている^{3)~5)}。ところでこの場合の CO ガスの吸収が主として上記 2 種の過程のいずれによ

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 三菱製鋼(株)技術研究所 理博

*** 三菱製鋼(株)技術研究所

**** ここでいう "有害な容積" という概念は排気する容器の体積に器壁のガス吸収のために生ずる見掛けの容積を加算したものと考えている。

Table 1. Composition of pure iron used for experiments (%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Sn	As	Al	O
0.026	0.07	0.03	0.009	0.014	0.04	0.02	0.014	0.008	0.003	0.013	0.03	0.0028 ~0.0032

るかについては種々の意見があり^{7)~11)}、かつこの現象を防止するには投入試料中の蒸発性元素量をおさえるべきか、また浴中の含有量をおさえるべきかについても両方の意見がある^{12)~13)}のが実状である。

以上の観点より筆者らは真空溶融式として従来指摘されてきた上記欠点を可及的に改善した Balzers 社製のガス分析装置を使用した場合の酸素分析値におよぼす蒸発性元素の影響を調べた。またこれらの元素を含む試料の日常分析方法をも確立する必要があつたので、上記元素の蒸発機構を究明し、合わせて特殊金属浴の使用および特殊金属の併用添加法など蒸発性元素効果の低減に役立つ具体策をも検討した。

2. 実験要領

2.1 装置

本実験に使用したガス分析装置は Balzers 社製の真空溶融型“Exhalograph”で、その装置の概略は著者の1人がすでに紹介しているが¹²⁾おもな仕様および性能は次のごとくである。

①拡散ポンプ：従来の 25~30 l/sec の排気能力をもつ水銀拡散ポンプに代え 170 l/sec の油拡散ポンプを使用

②炉内真空度：最高到達真空度は 3×10^{-6} mmHg で、試料投入前の常用炉内真空度は 1×10^{-5} mmHg

③ガス抽出時間：2~6 g の試料に対し 1.0~1.6 min

④加熱方式：黒鉛管抵抗加熱（常用加熱範囲：700~2000°C）

⑤測定方式：CO ガスに対する赤外線吸収法（感度：0.004cc, 精度：0.5cc の CO ガスに対して $\pm 0.33\%$ ）

⑥分析計：URAS-1 (Hartmann u. Braun AG 製)

⑦記録方式：自動ペン記録

⑧抽出ガスの測定時間：3 sec

2.2 供試材

酸素分析用供試材としては Table 1 の組成をもつ純鉄を使用し、実験に必要な蒸発性元素を含む試料はそれぞれこの純鉄試料に穴をあけてそこに必要量充てんして作成した。なお蒸発性元素として使用したのは Al については純度 99.99% の箔状のもの、Mn および Cr は純度 99.9% の塊状のもの（試料 A）であるが、後者の 2 つについてはガス含有量が比較的多かつたのでさらに純度

99.99% のものを試料 B として追加した。

2.3 実験条件

るつぼのから焼は 2000°C で約 60 min 行ない、炉内真空度が 1×10^{-5} mmHg に到達した後浴の作成を行なった。また分析時の炉内温度は 1800°C で、CO ガスのから値の平均は 0.005cc/min である。

3. 予備試験

3.1 炉内における蒸着膜の生成状態

実験に先立つて本装置を使用して試料中ガスを抽出する際の炉内での蒸着膜の生成状態およびその温度分布を確認しておく必要があるので、あらかじめ炉内の各部に各種温度範囲のテンピラックを塗り、4%Al を含む純鉄を黒鉛るつぼ中にて 1800°C で十分に溶融し、強制的に蒸着膜の生成を試みた。この結果は Fig. 1 に示すようになり、蒸着率の高いのは上下のろうと部であるが、この部分はガス抽出時に 1120~1340°C の高温まで加熱されており、一応ガス吸収が懸念される温度域に加熱されるのはラジアンシール部の蒸着膜のみであつて、しかもその割合は全蒸着量の 15% 程度にすぎないことがわかる。

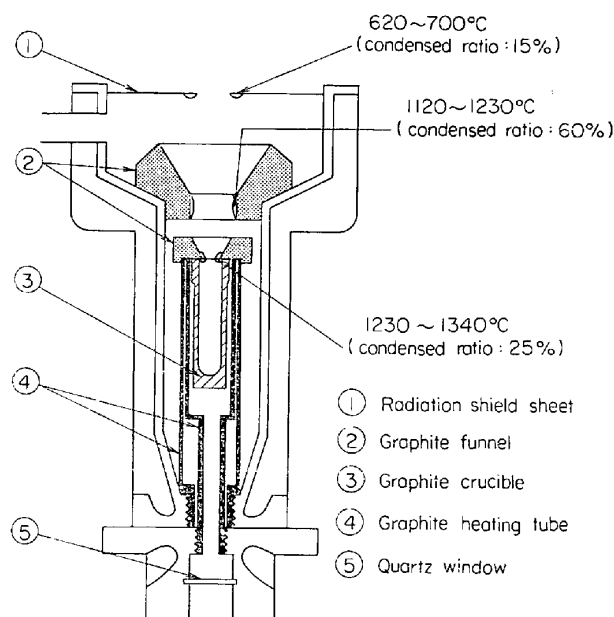


Fig. 1. Formation of condensed film and its temperature distribution in furnace with vacuum heating at 1800°C.

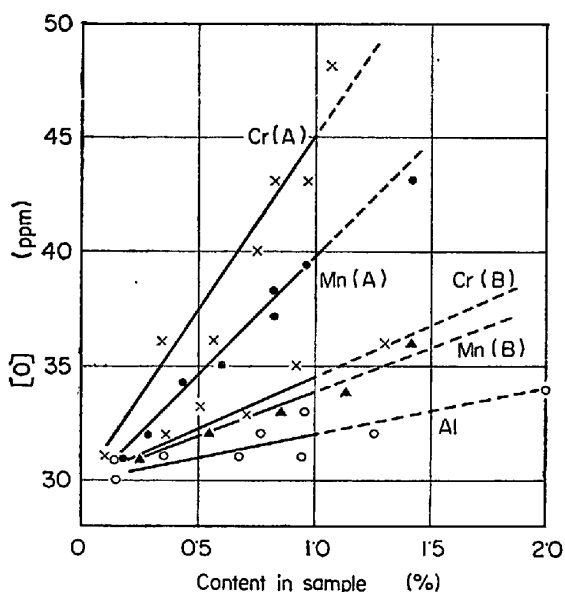


Fig. 2. Results of trial to determine the amounts of oxygen in metallic Al, Mn and Cr.

3.2 供試材用蒸発性金属の酸素含有量

実験に当たっては純鉄と蒸発性金属とを組み合わせる各種の試料を作成する必要があるが、これらの試料の分析結果を検討するにはあらかじめロスがなかった場合にえられるべき分析値を知っておかなければならない。そこで既往の研究成果を参考にして試料中および浴中の蒸発性元素量がいずれも抽出される CO ガスをほとんど損失しないと考えられる範囲内で各種蒸発性金属と純鉄との組み合わせ試料を作成してその酸素分析を行なった。これらの結果を試料中蒸発性金属含有量と [O] 量の関係でプロットすると Fig. 2 となるので、それぞれの比例直線の勾配より両者の関係式を求めたところ次のようになる。

$$\text{Al 添加純鉄: } [\text{O}] (\text{ppm}) = 30 + 2.0 \times \%[\text{Al}]$$

$$\text{Mn 添加純鉄: } [\text{O}] (\text{ppm}) = 30 + 9.7 \times \%[\text{Mn}]$$

..... A の場合
..... B の場合

$$\text{Cr 添加純鉄: } [\text{O}] (\text{ppm}) = 30 + 15.0 \times \%[\text{Cr}]$$

..... A の場合
..... B の場合

4. 蒸発性元素の挙動と酸素分析値との関係

酸素分析結果に影響をおよぼすと考えられる諸要因を比較するため、浴中および試料中 Al 含有量を変えて連続分析を行なった際の [O] 値の推移を求めるとともにこの場合の含有 Al の挙動をも合わせ調べた。まず十分に脱ガスした Fe 浴を準備し、4% Al を含む純鉄試料を逐

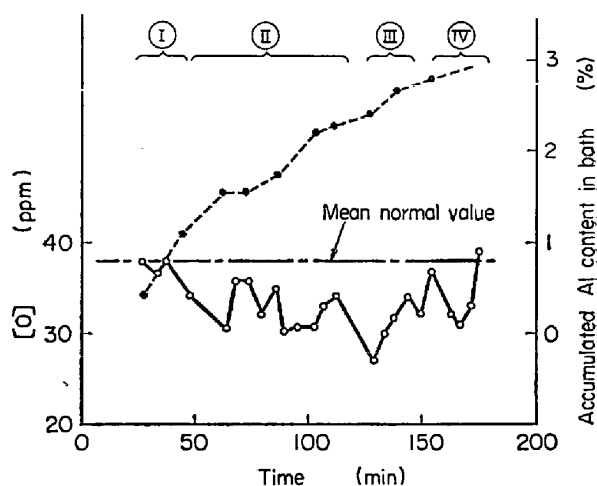


Fig. 3. Result of continuous analysis of oxygen in iron containing 4% Al on Fe-melt bath.

次投入して連続分析した場合の結果を Fig. 3 に示すが、[O] 値は浴の加熱後 50 min 付近で低下し、その後は若干低目の値と著しく低い値とが不規則に記録され、約 150 min をすぎると今度は正常値とやや低目の値とが不規則に記録される。ここでこの連続分析時における浴の表面状況の変化を肉眼で観察すると図中に示した 4 つの段階に分けられ、それぞれ次のような状況の変化が認められる。

(I) の段階: 試料投入前の浴の表面には薄膜が形成されていて、投入試料はこの薄膜を突き破つて浴の内部に入り、溶解と同時に一時この薄膜をも溶解するが、ガス抽出完了時には再び薄膜を形成する。……[O] 値は正常である。

(II) の段階: 試料投入前の浴の表面に形成されている膜はやや厚目の感じとなり、投入試料はこの膜の上について溶解し同時に膜を一時的に溶解する。なおこの段階では時間の経過とともに膜を 1 部しか溶解しないようになり、最後の時期には投入試料が溶解しながら膜を割つて浴内部におち、内部より膜をもちあげるようにして膜に亀裂を生ぜしめ、この割目より局所的な突沸現象を生ぜしめるようになる。……[O] 値は低くなる。

(III) の段階: 投入試料は膜の上で溶解するのみで膜の下に溶けこんでゆかない。……[O] 値は極端に低くなる。

(IV) の段階: 試料投入前の状況は (II) の段階で形成された膜上に新しく投入された試料が完全に表面をおおうように溶解して新相を形成しており、投入試料はこの新溶解相内に新薄膜を破つて入りその後は (II) の段階と同様な変化を示す。……[O] 値は正常値を示す場合とやや低目の値を示す場合がある。

なお全く同様な実験を Fe 浴および 3% Al を含む Fe

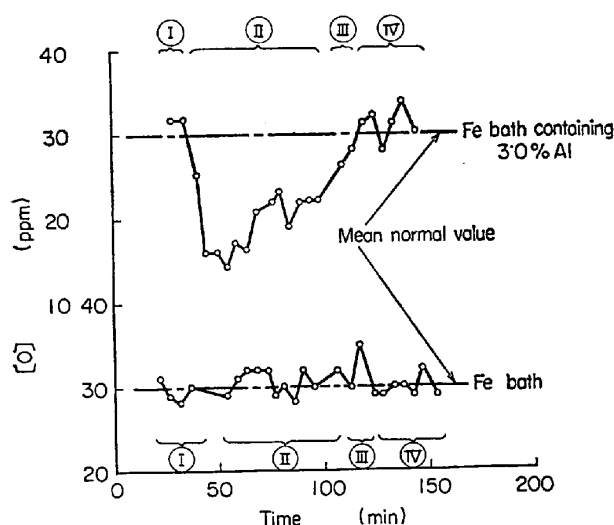


Fig. 4. Results of continuous analysis of oxygen in iron on Fe-melt bath and that containing Al.

浴につき純鉄試料の連続分析で行なった結果は Fig. 4 となる。すなわち肉眼の観察では全く同様な状況の変化が認められるにもかかわらず、Fe 浴における[O]値は分析許容範囲内にとどまる程度の変化しか生じない。これに比し、3%Al を含む浴においては時間的にもまた [O]値の上でも Fig. 3 と全く同傾向の変化をもたらすが、特に(Ⅱ)の段階における[O]値の低下がきわめて大きいこと、および(Ⅲ)の段階の状況変化を示す時間がきわめて短くなることが示される。

ところで日常酸素分析を必要とする鉄鋼試料中に含まれる蒸発性元素としては Al 以外に Mn および Cr があげられる。そこで次に Mn および Cr の[O]値におよぼす影響を Al と比較して見たところ Fig. 5 に示すような結果をえた。すなわち先の Fig. 3 の実験条件と全く同様に十分に脱ガスした Fe 浴を使用し、それぞれ 4%Mn または 4%Cr を含む試料を逐次投入して連続分析を行なったところ、

① [O]値が低くなるまでの浴の加熱時間は Al の場合 50 min くらいなのに比し Mn では約 60 min, Cr で

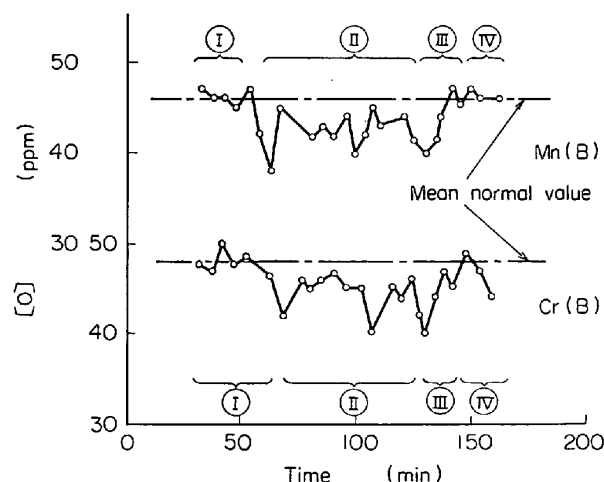


Fig. 5. Results of continuous analysis of oxygen in iron containing 4% Mn and 4% Cr on Fe-melt bath.

は約 70 min と長くなる。

② (Ⅱ)の段階の推移を示す時間はいずれも Al の場合と同程度であるが、この段階での [O] 値の低下は Al の場合に比し Mn, Cr とともに少なく、特に後者ではその傾向が著しい。のごとく比較できる。

一方上記のごとき連続分析を行なう場合に生ずる蒸発性元素の挙動を見るため、あらかじめ作成した Fe 浴について Al を含む純鉄試料の連続分析を各種の段階まで再現し、それぞれの段階における浴中 Al 量を分析した。これらの結果をまとめると Table 2 となり、浴の状態が(Ⅰ)の段階にある限り浴中 Al の減少はその量の多少にかかわらずほとんど生ぜず、(Ⅱ)の段階に入つて始めて Al の減少が生じ、以後(Ⅳ)の段階に到るまでほぼ同程度の Al の蒸発が続いて(Ⅳ)の段階に移り、この段階で再び蒸発が減少することになる。ただしこの場合たとえ浴の状態が(Ⅱ)の段階にあつても Al の蒸発は必ずしも生ずるものではなく、たとえば、Al 含有量が 1.4% の場合には Al の蒸発が認められるが、0.75% の場合には認められないという現象も一方では認められる。

Table 2. Behaviours of Al at different steps of continuous analysis used Fe-bath.

Exp. No.	Analysis of sample	Heating time (min)			Al in bath (%)		Decreased ratio of Al (%)	Condition of bath
		Fomation of bath	Analysis	Total	Calculated	Analysed		
1	4	17	23	40	0.433	0.427	1.5	(Ⅰ)
2	2	8	8	16	1.79	1.77	1.1	(Ⅰ)
3	6	32	35	67	0.754	0.76	-0.8	(Ⅱ)
4	6	24	33	57	1.42	1.34	5.6	(Ⅱ)
5	11	18	82	100	2.05	1.91	6.8	(Ⅲ)
6	16	18	118	136	2.28	2.12	7.0	(Ⅲ)
7	24	20	154	174	2.62	2.4	6.5	(Ⅳ)

以上の実験結果を要約すると、あらかじめ浴を作成する場合の[O]値の低下は浴がある時間加熱されないかぎり生ずることなく、その段階は浴の肉眼観察によつても判明できる。すなわちこの段階は投入試料が浴の内部にまで入って溶解せずに浴の表面で溶解するようになる時であるが、全く同様な現象が蒸発性元素を含まない浴および少量含む浴においても観察されるにもかかわらず、これらの場合には[O]値の低下が認められないことになり、逆にたとえ浴中 Al 量が多くともこの段階に到らないと[O]値の低下は生じないことになる。したがつて浴がある限度以上の蒸発性元素を含有し、かつその状態が(Ⅰ)の段階に到ると始めて急激な含有蒸発性元素の蒸発が生じ、以後は試料が加わるとに蒸発かつ蒸着膜の作成を継続して抽出されるCO²ガスを吸着し、[O]値の低下に原因するものと考えられる。なおこの場合 Fe 浴中で 4%Al を含む試料を連続分析した時の[O]値の低下率に比し、3%Al をあらかじめ含む Fe 浴中で純鉄試料を連続分析した時の[O]値の低下の方が著しかつたのは当然 Al の蒸発量の差によると考えなくてはならない。したがつて[O]値の低下の根本原因は浴の状態にあるが、直接には蒸発性元素の浴よりの蒸発によるもので、それに伴う[O]値低下の割合は投入試料中の蒸発性元素量によるものではなく、浴中の蒸発性元素含有量によるものといえる。

ただし根本原因として時間的な因子が存在するのはあくまでもあらかじめ浴を作成しておく場合であつて、浴のない場合はちょうど先の(Ⅳ)の段階で分析始めるのに相当することになり、この場合にはある限度以上の蒸発性元素が試料中に含有されているかぎり溶融時のその蒸発を完全に防止することはできない。したがつてから浴を使用して分析する場合には試料中の蒸発性元素の含有量を管理するために、また浴を使用して分析の場合には連続分析可能な試料をあらかじめ予測するために、ともに少なくとも[O]値に影響をおよぼさない浴中蒸発性元素の最大許容量を把握しておくことが必要となる。そこで次に Al, Mn および Cr それぞれについて単独時の最大許容量を求めてみた。実験に当たつては十分に脱ガスした Fe 浴を準備し、あらかじめ加熱時間を40~50 min までのばして肉眼観察とも合わせて浴の状態が(Ⅰ)の段階に到っていることを確認した後、蒸発性元素を含む純鉄試料をその含有量の少ないものから逐次多いものの順に浴が(Ⅰ)の段階にとどまつている時間的範囲内で連続分析した。これらの分析結果を試料中および浴中の蒸発性元素量でプロットしたのが Fig. 6~8 であるが、この場合 CO ガスが完全に抽出・捕集されてい

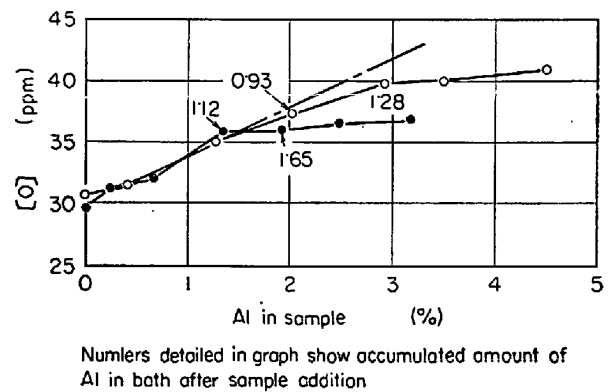


Fig. 6. Effect of Al on determined oxygen values under bath condition of (Ⅰ) step.

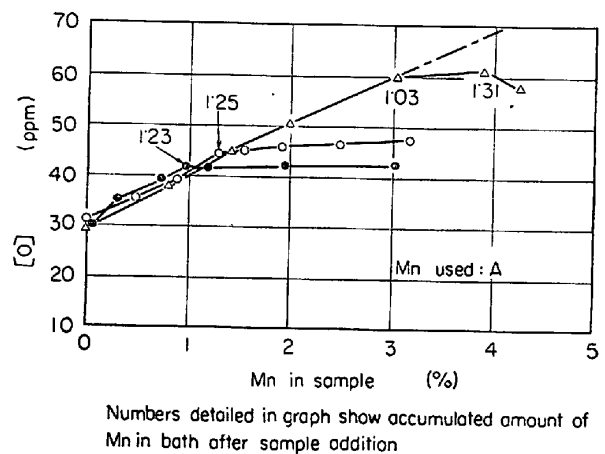


Fig. 7. Effect of Mn on determined oxygen values under bath condition of (Ⅱ) step.

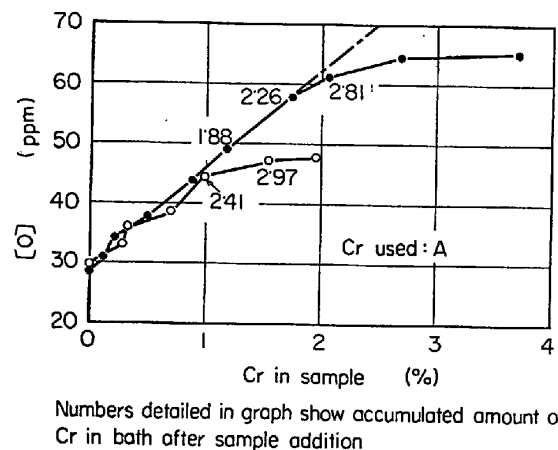


Fig. 8. Effect of Cr on determined oxygen values under bath condition of (Ⅱ) step.

るかぎりいずれも試料中の蒸発性元素量の増加に比例して[O]値は増大するはずなので、この比例直線にクニックが生ずることより分析値の低下は確認される。したがつて図中よりこの段階での蒸発性元素量を求めると、各蒸発性元素ごとに2~3回行なつた結果はいずれも試料

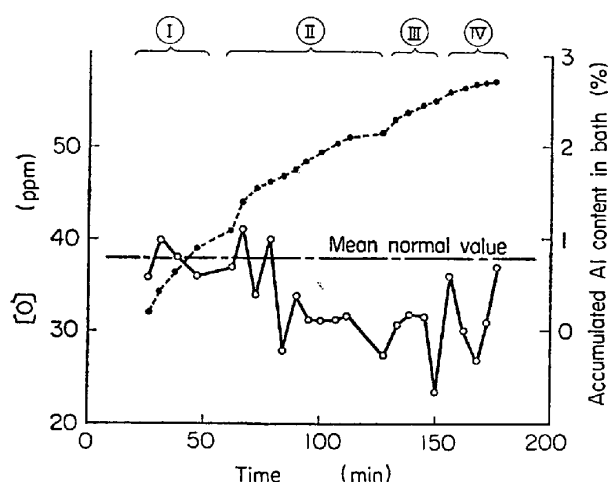


Fig. 9. Results of continuous analysis of oxygen in iron containing 4% Al on Ni-bath.

中含量よりも浴中含量で一致し

Al: 約 1.1%

Mn: 約 1.2%

Cr: 約 2.2%

が常用酸素分析作業時に考慮すべき蒸発性元素の各許容量となる。

5. 特殊金属浴の使用および 特殊金属併用添加の効果

5.1 Ni 浴の使用

以上は Fe 浴を対象にした場合の実験結果であるが、蒸発性元素を含む試料の分析に対しては特殊な金属浴を使用してその影響を低減させることが考えられる。この点につき従来 Ni 浴の使用効果があげられるので^{14)~16)}、次にその効果と理由を確かめるため一連の実験を行なった。すなわち供試材として 4%Al を含む純鉄試料を使用し、Fe 浴の場合と全く同量の Ni 浴をあらかじめ作成して連続分析を行なったが、その結果は Fig. 9 に示すようになり、次の事柄が認められる。

① 肉眼観察によると浴の状況は Fe 浴の場合とほとんど変わらない時間的推移で変化する。

② したがって浴の状況よりの判断によるとすでに (I) の段階に入っていて [O] 値は低下するはずなのに、本実験の場合 [O] 値はさらにかんりの時間経過をへた後始めて低下しており、Fe 浴を使用した場合との差は時間にして 30 min、分析可能試料数にして約 8 個のプラスとして示される。

ところで C を飽和させた金属浴中における酸化物粒の還元機構については SLOMAN ら¹⁷⁾および BIRKS ら¹⁸⁾の詳細な研究があり、浴よりのガス抽出の律速段階となる

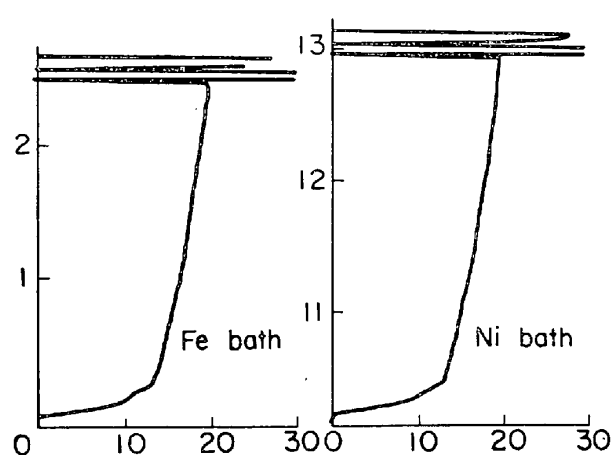


Fig. 10. Recordings of extraction of gases in sample.

のは酸化物が解離する段階の反応であることが指摘されている。したがって Fe より酸素の活量を増大させる Ni は当然上記反応を促進させて浴よりのガス抽出を容易にするので蒸発性元素の影響を低減する効果も示すことになるはずである。しかし結果は Fig. 10 に見るごとく、両者はほとんど同一でこの点に対する Ni 浴の優位性は認められない。

一方 Fig. 9 の実験において (I) の段階の初期における浴中 Al 量は 1.1% 位であつたが、この量が Fe 浴の場合 [O] 値を低下させるだけの Al の蒸発を生ぜしめるに十分な量であることは前述の実験結果より明らかである。しかしかりに Ni が Al の蒸発を妨害する役割をもち、さらに多量の Al が浴中に含まれないかぎり [O] 値を低下させるに十分な Al の蒸発を生ぜしめないならば Ni 浴の場合に (I) の段階に入つてもさらに浴中 Al 量が増加する段階に到るまで [O] 値の低下を示さないことが説明できよう。そこでこの確認のため

- ① 100%Ni
- ② 70%Ni—30%Fe
- ③ 30%Ni—70%Fe
- ④ 100%Fe

の各組成浴を作成し、あらかじめ 50 min 溶融して (I) の段階に入つた後金属 Al, Mn および Cr をそれぞれ投入して連続分析を行ない、浴中における上記蒸発性元素量に伴う [O] 値の変化を求めた。Fig. 11~13 にこれらの結果を比較すると [O] 値の低下は急激に生じており、かつこの段階での浴中蒸発性元素量は浴の組成により著しくことなるので、[O] 値の低下が生じてない最終段階での上記投入金属の浴中計算含有量をそれぞれの浴中許容含有量と考えてこの値を浴の組成との関係でまとめると Fig. 14 となる。この図より完全に浴を Ni で置

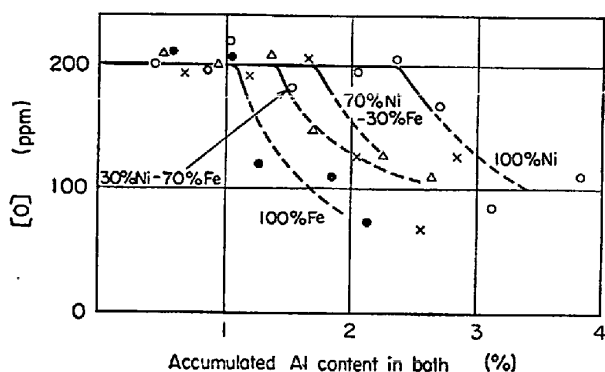


Fig. 11. Variations of determined value of oxygen in metallic Al on various components of baths.

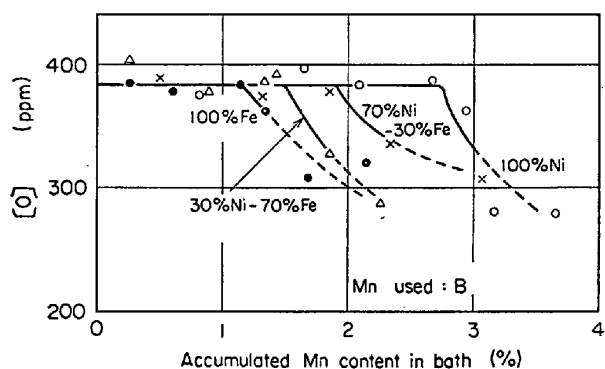


Fig. 12. Variations of determined value of oxygen in metallic Mn on various components of baths.

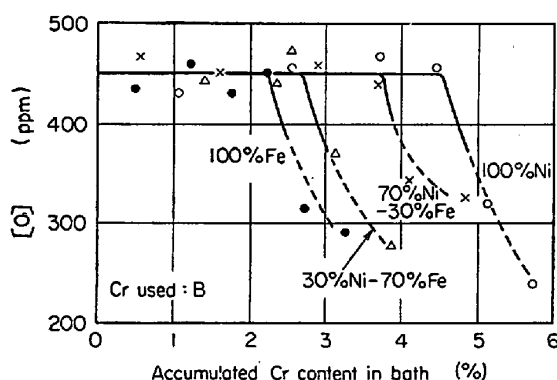


Fig. 13. Variations of determined value of oxygen in metallic Cr on various components of baths.

換した場合には浴中蒸発性元素の許容量は Fe 浴の場合の約2倍となり、かつこの間の組成浴については Ni 含有量に比例してその許容量が増すと考えてもさしつかえないことがわかる。

5.2 Ce 併用添加

C-飽和浴の粘性の減少に対し Ce の添加効果が報告されているが¹⁹⁾、先の実験より浴の粘性の減少は少なくて

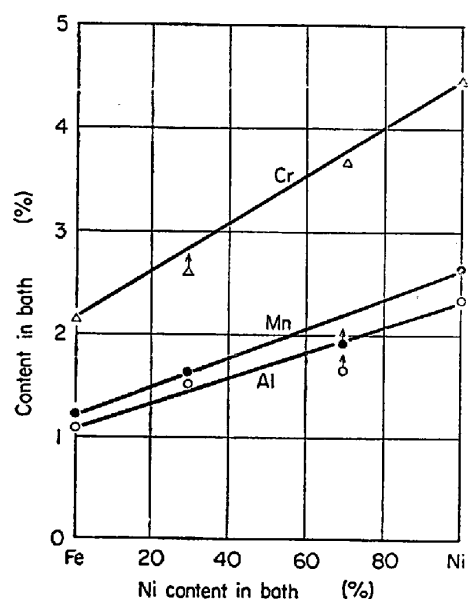


Fig. 14. Maximum contents of condensed element in bath possible to completely determine the oxygen in sample.

も浴中での投入試料の溶解状況を変え酸素の完全抽出および捕集に効果があることが予測できるので、次に Ce 併用添加の効果確認実験を試みた。実験に当たっては前回同様に Fe 浴を準備し、4%Al を含む純鉄を逐次投入分析して分析結果が低下するのを確認した後約 10%¹の

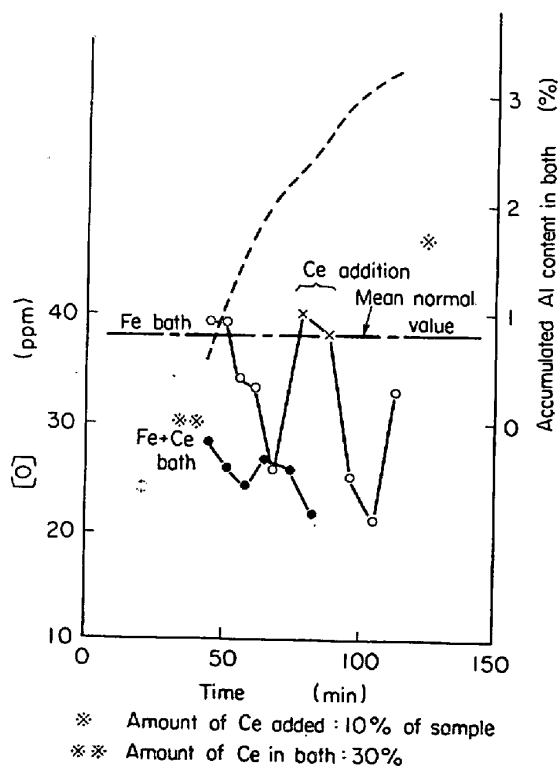


Fig. 15. Effect of simultaneous addition of Ce on continuous analysis of oxygen in pure iron containing 4% Al.

Ce を試料とともに投入して分析し、その後また Ce の併用なしに試料を投入して Ce 効果の持続性をも試験した。Fig. 15 にその結果を見ると浴の状況が明らかに (I) の段階にあつて [O] 値も低くなつた加熱開始 70 min 後に Ce 併用添加試料を投入して 2 回分析した結果はいずれも正常値を示し、肉眼観察によつても少なくとも浴の表面層が非常に流動性に富むようになるのを認めるが、その後 Ce の併用なしに投入した試料の分析値は再び著しく低い値となり浴自体の流動性もまた失われる。なお実験 B としてあらかじめ 30%Ce を含む Fe 浴を作成して連続分析を行なつた結果では加熱後 45 min ですでに浴の状況が (II) の段階に到つており分析値も低下する。したがつて Ce 効果の持続性はほとんどなく、むしろ Ce を添加した場合にはその後の浴の状況変化が急速にすすむような傾向がうかがえる。

6. 考 察

本実験に当たつては 170 l/sec の高排気能力をもつ拡散ポンプを使用したか、その結果は炉内の温度分布を著しく高め、たとえ蒸着膜が生成してもその大部分の温度分布が CO ガスを吸収する条件より高温域の方へずれることがわかつた。もちろんこのような高排気条件下ではガス分子と蒸発性元素蒸気との衝突による CO ガス吸収はほとんど防げると見てよい。したがつて先の実験で [O] 値に影響しない各蒸発性元素の浴中許容量を求めたが、これらの結果は 170 l/sec の排気能力をもつ拡散ポンプを使用した本分析条件における結果であつて、かりに従来のごとき低排気能力の拡散ポンプを使用する分析条件においてはこの許容量が著しく低くなると考えなくてはならない。

なおこの場合に CO ガスを吸収する過程がいずれにあるかの問題もあるが、このことは炉内での排気能力が小さな状態において注目すべきことがらであつて、本実験のごとき高排気能力をもつ拡散ポンプを使用した場合にはいずれの過程によるガス吸収も著しく低減できるので、実用上ではこの機構を特に問題にする必要もなくなるであろう。

ところで連続分析時における [O] 値の低下はこの含有蒸発性元素の蒸発によるものであるが、この場合に [O] 値に影響する程の蒸発が生ずるのは少なくともこれらの元素含有量がある量に達しかつ浴の状況がある条件に到つた場合のみであつて、このうちのいずれかの条件が欠けても本現象は生じないことになる。ここで重要な 1 要因となる浴に注目してみるとこの状態は CO ガスの抽出を妨げるよりは蒸発性元素の蒸発を妨げる原因を作るも

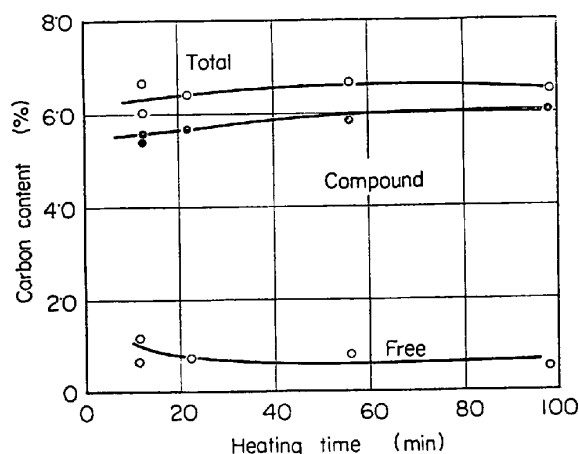
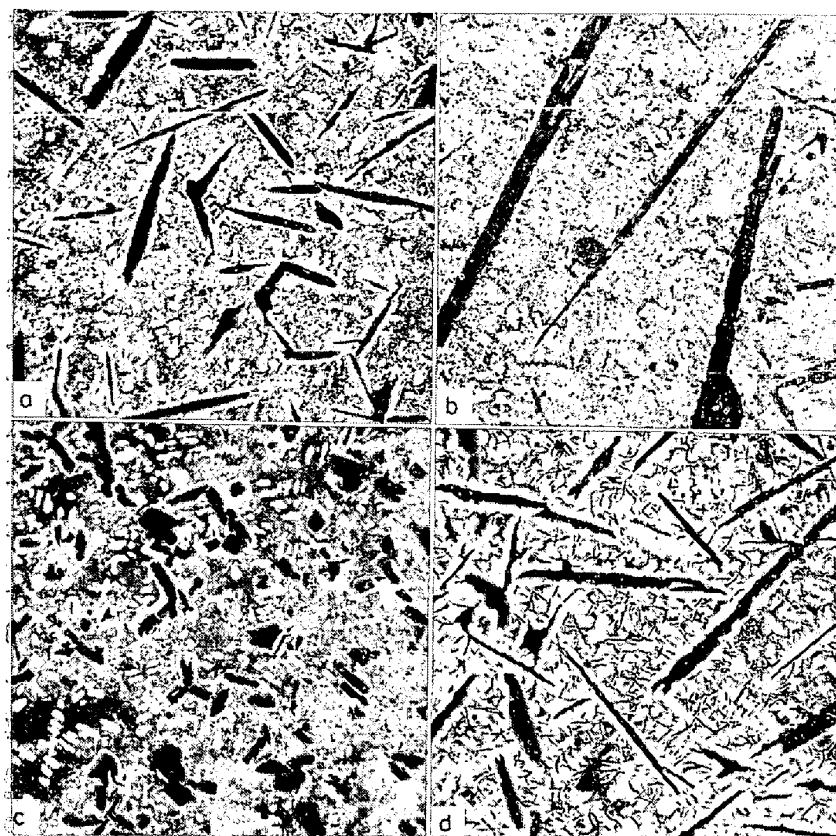


Fig. 16. Trends of carbon content in Fe bath with vacuum heating of 1600°C.

のであつて、時間的に見ると浴が新しいうちおよび新溶融相が既存の浴の表面に形成された段階がこの状態にあるといえる。なおこのことは現象上より見た場合投入試料が浴中のどの位置で溶解するかの問題とも考えられ、表面に近い箇所では溶解する場合ほど蒸発性元素の蒸発が随伴すると見ることができる。もちろんこのためには浴の表面に形成される膜がしだいに強いものになることもあづかつていであろうが、溶融浴自体の物理的な性状の変化がもつとも重要な要因になろう。すなわちつぼ内においては加熱時間の経過とともに浴融物がつぼの炭素を侵してゆくので、もしこの速度が投入試料を加えての溶融物自身の炭素溶解速度を上回る場合には当然遊離炭素と考えられる表面膜を厚くしてゆくはずであり、またこの量が多いほど浴自身の粘性も比例的に大になるはずである²⁰⁾。ところでつぼ内溶融物がつぼの炭素を侵して溶解してゆく速度は Fig. 16 に見るごとく炭素の化学的な存在形態のいかんにかかわらずきわめて迅速であつて加熱時間による差は認めがたいが、一方その差はむしろ組織上に認められ、Photo. 1 の a), b) に比較できる。すなわちこの場合加熱時間の短いものに比べて長いもののほうが著しくグラファイトの片状化が発達している。一方先に Fig. 15 に C 飽和浴の粘性低下を目的に Ce 同時添加の実験でその効果を確認したが、この Ce 添加時の浴中のグラファイトの存在状態を見ると Photo. 1 の c) に見るごとく著しく球状化している。もちろんグラファイトの存在状態と粘性との因果関係をこれだけで一義的に結論づけることはできないが、少なくとも現象的に見た場合 C 飽和浴中のグラファイトが片状に存在する場合浴の粘性が増大することを観察している KRAUS ら¹⁹⁾²⁰⁾の報告とも一致するので、グラファイトの存在状態より推して浴の粘性は加熱時間の経過とともに



a) Fe bath under heating of 30min
 b) Fe bath under heating of 60min
 c) Fe bath added 1.0% Ce after heating of 60min
 d) Ni bath under heating of 40min

Photo. 1. Microstructures of graphite in C-saturated bath.



Etched by alcohol containing 3% HNO_3 ($\times 2$)

Photo. 2. Distribution of forms of graphite in bath at heating of 20min after Ce addition.

に増大し被膜の強化を下部より助長することにもなつて、ついには投入試料の内部への溶解をはばむことにな

るのであろう。

なお Ce 添加時の浴中のグラファイトの存在状態を示した Photo. 1 の c), は浴が長時間加熱されて完全にグラファイトが片状化した後に Ce を添加してえられたものなので, Ce は浴中のグラファイトの形を片状より球状に変える強力な作用をもっているといえることができ、本目的に対してはきわめて有効な金属といえることができる。ただし Ce 添加後 20 min 加熱を継続した後の浴中グラファイトの形状分布を見ると Photo. 2 のごとく表面層部より相当内部に到るまでグラファイトの片状化が発達している。もちろんこの場合の浴中 Ce 量はロスがないものと仮定して計算された 1.3% に対し 1.09% となり、ほとんど浴中に残留していると見なされる。したがって Ce による作用は一時的なものであつて持続性にとぼしいので、この場合時間の経過とともに浴中のグラファイトは表面部より内部へ向かつて急速にまた片状にもどることになる。したがってこの種の金属の効果を十分に発揮させるには試料との同時添加が最良な方法となろう。

これに比し浴として効果を示した Ni の機能は Ce の場合とことなる。すなわち Ni 自体のグラファイトの片状化防止効果については Photo. 1 の d) に見るごとく Fe とほとんど差がなく、このことは連続分析時の浴の状況の時間的変化が Fe 浴の場合と Ni 浴の場合とでほとんど差がないことでも理解できる。したがってこの場合の効果はあくまでも含有蒸発性元素の一せいの蒸発を阻止できる許容量が Fe より Ni の方が大きいことで説明されなくてはならない。この意味において Al, Mn および Cr の活量を Ni 以上に低減できる金属は本実験に使用した Ni よりもさらに浴としての効果が大きいといえることができる。

ここで本実験において観察された浴の状態に関する時間的な推移はあくまでも抵抗加熱方式による C 飽和浴における結果であることを考慮しなければならない。一般に真空溶融式のガス分析に当たっては加熱方式として高周波加熱法が使用されており、この場合の溶融相は抵抗加熱法の場合に比しきわめて動的である。したがって溶融物と黒鉛をつぼとの反応、溶融相内でのグラファイトの物理的な性状変化および表面膜の形成状態などにおい

て両者の間には当然差があるものと考えられ、いずれの方式が本目的に適しているかは十分に検討する必要もあるが、本実験結果のみよりこの点について考察すると、抵抗加熱方式は

① 浴中のグラファイト量

② 浴を構成する金属の追加添加

の点より蒸発性元素を多量に含むような試料の分析にはむしろ利用価値が大きいと見ることができよう。

7. 結 言

真空溶融法により鉄鋼中の酸素を分析する際に生ずる含有蒸発性元素による分析値低下の現象に注目し、この防止に役立つといわれている高排気システムを適用したところ、炉内におけるガスの滞留時間および蒸着膜の作成はいずれも低減し、かつたとえ生成膜ができてその温度分布がガス吸収の少ない高温度域にずれることがわかった。

一方蒸発性元素の影響を防止する方法としては従来分析試料中または浴中のこの種の元素含有量をおさえるべきであることが指摘されてきたが、本現象の機構究明よりこのためには試料中含有量よりも浴中含有量をおさえるのが妥当であることを知った。なおこの浴中許容量を高める方法としてあらかじめ特殊金属浴を作成しておくことが考えられ、この場合蒸発性金属の蒸発を可及的に妨害する金属ほど有効であつてその1つとして Ni 浴の効果を確認した。

しかしこれらの元素が浴中より蒸発するのは浴の状態に起因するもので、たとえば浴中のグラファイトが片状になるのを可及的におさえることができれば、これら元素の浴中含有量がたとえ許容量を越えていても酸素の完全定量は可能となる。なおこのためにはフラックスの役割をはたす浴成分をたえず新添加するような方法も有効であるが、むしろ浴中のグラファイトを少量で片状より

球状に変える作用をもつ Ce のような金属を浴に同時添加するのが望ましく、その効果も本研究で確認することができた。

文 献

- 1) 米田: 学振 19 委-4706, (1957)
- 2) Th. KRAUS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 527
- 3) Th. KRAUS: Schweizer Archiv. angew. wiss. Techn., 28 (1962), p. 452
- 4) 米田: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 949
- 5) A. L. BEACH and W. C. GULDNER: Analyt. Chem., 31 (1959), p. 1722
- 6) 小泉, 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 787
- 7) D. F. WOOD and J. A. OLIVER: Analyst, 84 (1959), p. 436
- 8) G. THANHEISER: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 359
- 9) 沢: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 567; p. 672
- 10) 古谷, 鎌田: 分析化学, 8 (1965), p. 708
- 11) Yu. A. KLYACHKO, L. L. KUNIN and E. M. CHISTYAKOVA: Anal. Abstr., 10 (1963), No. 3132
- 12) 柳沢, 井樋田, 加藤, 阿部: 分析化学, 15 (1966), p. 1277
- 13) 小泉, 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 925
- 14) Yu. A. KLYACHKO and E. M. CHISTYAKOVA: Anal. Abstr., 8 (1961), No. 3574
- 15) PETERSON: Analyt. Chem., 29 (1957), p. 254
- 16) E. LASSNER: Balzers Hoch Vakuum-Informationen, No. 11 (1965)
- 17) H. A. SLOMAN and C. A. HARVEY: J. Inst. Metals, 88 (1951/2), p. 391
- 18) N. BIRKS and D. BOOTH: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 340
- 19) Th. KRAUS: Balzers Hoch Vakuum-Informationen, No. 6 (1966)
- 20) A. GERHARDT, Th. KRAUS and M. G. FROHBERG: Zeit anal. chemie, 218 (1966), p. 192