U.D.C. 545.7〔669.14〕

真空熔融法による鉄鋼のガス分析

——自然放置時間とガスの関係に就いて——

菊田光男*　木村伸**

Study on the Analysis of Gas Included in Iron and Steel Manufactured by Vacuum Fusion Method

—The Relation between Gas Content in Iron Left in Air and the Time—

By Mitsuo Kikuta and Shin Kimura,
Yasugi Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Gases contained in iron and steel structure at the time of manufacture, it is commonly held tend to be diffused in process of time, their content dwindling away gradually.

With a view to seeing if it can be endorsed, the writers traced the behavior of such gases, including hydrogen, oxygen and nitrogen, in iron or steel left in the air for some span of time, and the results of experiments were investigated statistically.

As a result, the writers have recognized that the hydrogen content varies according to the size of specimens and that it is freed from the structure with time and reduced to some extent. Similar decrease was observed also with nitrogen, but oxigen was inmune to the effect.

Although both hydrogen and nitrogen presented more or less a difference in the degree of the decrease according to the size of specimens, the writers attributed this fact to the velocity, the segregation of specimen and some other factors.

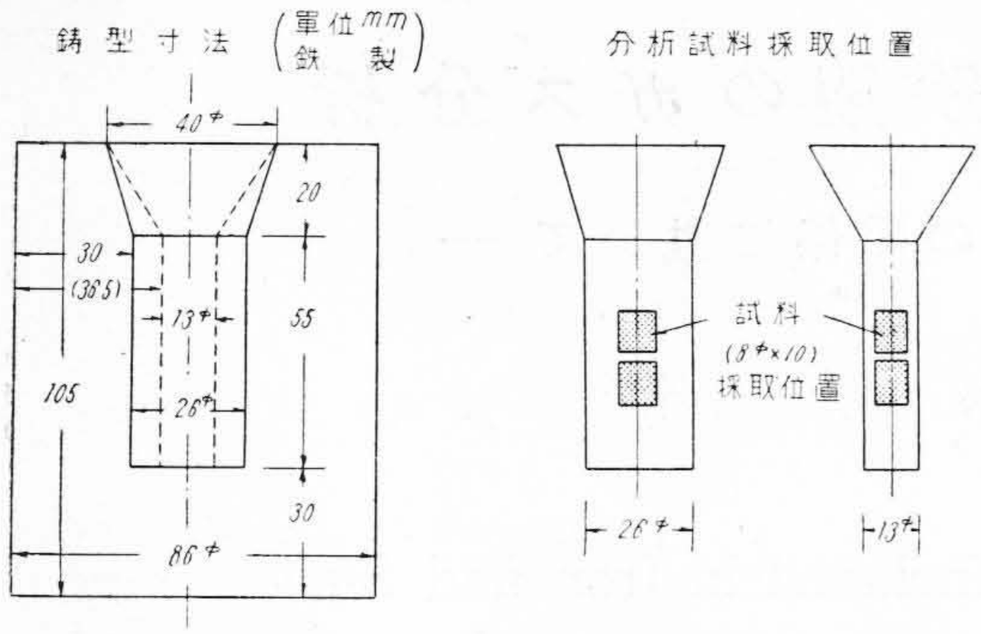
〔I〕 緒　　言

従来鉄鋼中の水素は空気中に自然放置することによつても拡散によつて相当量の逸出が認められ、小さい試料の場合では殆ど無くなるとさえいわれている[1][2][3][4]が今回 6t 塩基性電気炉によつて吹製した肌焼鋼(第1種)に就いて出鋼時より約2箇月間に亘り自然放置した場合の鋼中の水素、酸素、窒素各ガスの含有量を真空熔融法によるガス分析装置で分析して、自然放置に於ける鋼中の各ガスの挙動を確かめ、推計学的にこれを検討した。以下に装置並びに分析方法、実験結果等その詳細を述べる。

* ** 日立製作所安来工場

〔II〕 試料採取方法

熔鋼中のガスの絶対量を求めるには試料の採取法が大きな問題となり、鋳込方法、鋳型の形態、種類、冷却速度、或は冷却時に於けるガスの放出、又鋳込試料より分析試料の採取法等によつてガス含有量は影響され、特に水素に於ては著しく影響されるが、本研究の目的から出来るだけこれ等を同一条件として多数の試料をとり比較する方法をとつた。即ち試料の採取には学振法で制定されているような厳密な方法ではなく、たゞ各鋳型間の鋳込条件を出来るだけ同一とし、又これ等鋳込試料より分析試料の採取に就いても同一条件下で行うように注意した。



第1図　鋳型寸法及び試料採取位置

Fig. 1.　The Mould Dimensions and Collected Positions of Analysis Specimen

第1表　試料の化学成分

Table 1.　Chemical Analysis of Specimen

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
肌焼鋼一種	0.18	0.17	0.41	0.013	0.011	0.22	0.16

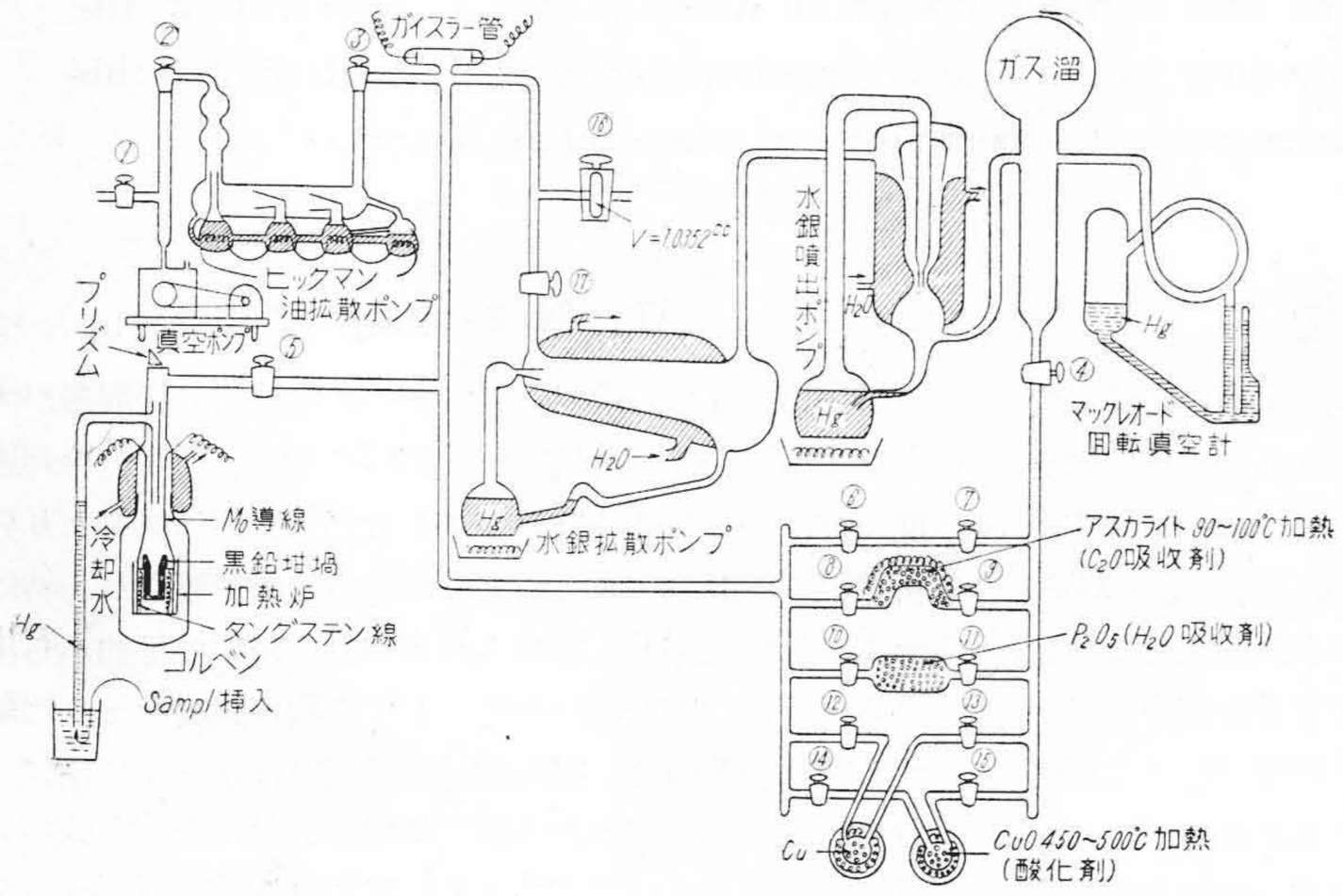
先ず6t塩基性電気炉によつて肌焼鋼第1種を吹製し、その出鋼直前に炉の中央部より Spoon にて熔鋼を汲取り上部 Slag を取除き直ちに常温鉄製鋳型に鋳込んで急冷した。試料の化学分析結果を示すと**第1表**の如くであり、鋳型の寸法並びに分析試料の採取位置を示すと**第1図**の如くである。尚鋳型は前述の如く鉄製であり鋼塊の大きさの影響をも見るために 13mmφ のものと 26mmφ のものゝ2種類とした。実際の試料採取に当つては Spoon が小さかつたために多数の鋳型に数回に分けて鋳込んだので鋼浴の時間的差異（約 5～6 分間）によるガス含有量の変化、或は鋳込温度等に若干条件の差異があると思われたが、実験結果よりみてその差異は殆ど認められなかつた。

又ガス分析試料の採取方法は下記の如くである。即ち分析装置の準備を完了したる後、出鋼直後分析を行う試料に就いては鋳型冷却せる後(鋳込後約2時間)、径の異なつた2種の試料を 8mmφ に出来るだけ試料の温度を上げないように注意して切削し、然る後水で冷却しつゝ 8～10mmφの長さに切断し研磨仕上後エーテルにて洗滌し、重量測定後直ちに分析した。以下同様にして分析直前に分析試料を旋削採取し、径をかえた2種類の試料に就いて翌日（1日目）及び 3, 5, 10, 20, 31, 40, 50, 62 日目と約2箇月間に亘り各々 10 箇の試料に就いて水素、酸素、窒素を真空熔融法ガス分析装置によつて1,500°Cでガスを抽出分析して各ガスの含有量を測定した。

〔III〕　ガス分析装置並びに分析方法

実験に使用したガス分析装置並びにその分析方法、或は装置の精度等に就いては先きに概略を述べた[5][6]が、以下にその詳細を述べる。即ちこのガス分析装置は真空熔融法によるものであり、試料を真空中で熔解してガスを抽出し、水素、酸素、窒素ガスを同時に定量するもので、その略図を示すと**第2図**の如くである。

第2図に於て加熱炉はW線コイルを発熱体とした Mo 二重円筒遮蔽炉で2本の Mo 導線で吊下げ卦入したもので、この中に黒鉛坩堝及び漏斗を入れ、試料は横の水銀溜より挿入して水銀柱内を浮かせ、これを Magnet にて坩堝内に投入し、真空熔融して発生ガスは速やかに水銀拡散、噴出両ポンプで抽出しガス溜に捕集して Mc Lead 真空計により容量を求めるものであり、装置内は予め回転真空ポンプ及び油拡散ポンプで高真空となして置く。次にこの捕集したガスの分析方法に就いて述べると、先ず前述の如く Mc Leod 真空計で Total Gas の容量を求めた後、このガスを水銀拡散、噴出両ポンプにより P_2O_5 充塡管内を循環させて H_2O を吸収させ、一度残部のガスを全部ガス溜に集めて Mc Leod 真空計によりその圧力から残部ガスの容量を求め、その差から吸収された H_2O の容量を求める。次にアスカライト及び P_2O_5 内を交互に



第2図　真空熔融法ガス分析装置

Fig. 2.　Apparatus of Gas Analysis by Vacuum Fusion Method

循環させアスカライトに CO_2 を吸収させ、その時生ずる水分を P_2O_5 に吸収させ前回同様残部ガスを一度ガス溜に集めてその容量を求め、その差から CO_2 量を知る。更に残部ガスは 400～500°C に加熱した CuO 内を循環させて H_2, CO 等を酸化させ H_2O, CO_2 となし前回同様にこれ等を P_2O_5 並びにアスカライト、P_2O_5 に吸収させ、Mc Leod 真空計でその時々の圧力から各ガスの容量を求めて、これより Total H_2, O_2 量をそれぞれ算出し、残部を N_2 ガスとして定量するのである。尚所要時間は 1.5～2 時間程度である。

この装置によつて前記各試料を1,500°Cにて真空熔解しガスを抽出して水素、酸素、窒素を定量した。

〔IV〕 水　　素

上記試料採取方法によつて得た試料を前述のガス分析装置によつて分析し水素含有量を求めた、その結果を示すと**第 2 表**及び**第 3 図**の如くである。

この**第 2 表**及び**第 3 図**の結果から、水素は鋳込試料の大きさによつても異なり、又放置によつて減少することが推察出来るが、更にこの結果を推計学的に二元配置法により分散分析を行い検定を行つた。即ち**第 2 表**の結果より各変動を計算した。

修 正 項　$CF=T^2/N=119716/20=5985.8$

全 変 動 和　$S_{BV}=$(箇々の値の自乗の総和)$-CF$

$=6798-5985.8=812.2$

自由度 $f=20-1=19$

行間変動和　$S_B=$(各行和の自乗の総和)/行単位$-CF$

$=6259.6-5985.8=273.8$

自由度 $f=2-1=1$

列間変動和　$S_V=$(各列和の自乗の総和)/列単位$-CF$

$=6491-5985.8=505.2$

自由度 $f=10-1=9$

残差変動和 $S_{B\times V}=S_{BV}-S_B-S_V$

$=812.2-273.8-505.2=33.2$

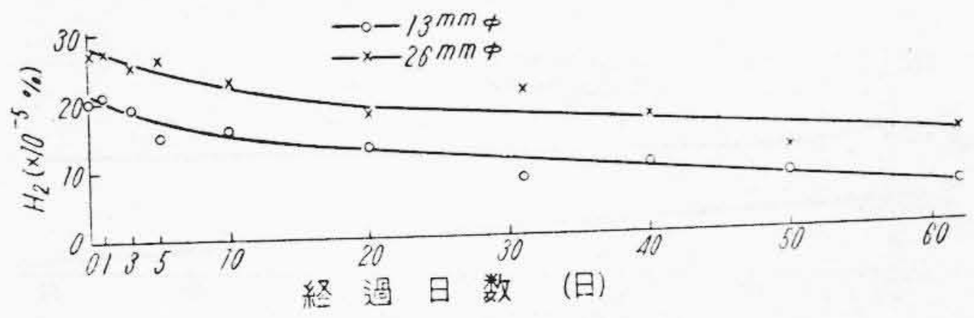
自由度 $f=(2-1)(10-1)=9$

これ等各変動和より不偏分散を求めれば**第 3 表**の如くである。**第 3 表**より、要因B（試料の大きさ）に対する分散比 F_0 は

$F_0=273.8/3.7=74$　　$n_1=1$　　$n_2=9$

F_9^1 (1%) $10.56<F_0$ 74

であるから、故に1% 以下の危険率で有意、即ち試料の大きさにより差異を認める。



第 3 図　自然放置並びに鋳込試料の大きさが水素含有量に及ぼす影響

Fig. 3. Effect of Moulded Sample Size and Time Lapse in Air on the Hydrogen Content of Specimen

第 2 表　水 素 分 析 結 果 ($\times10^{-5}$%)

Table 2. Analytical Data of Hydrogen

大きさ (mmφ) ＼ 経過日数 (日)	0	1	3	5	10	20	31	40	50	62
13	20	21	19	15	16	13	8	10	8	6
26	27	27	25	26	23	18	21	17	12	14

第 3 表　分　散　分　析　表

Table 3. Analysis Table of Variance

要　　因	変 動 和	自由度	不偏分散
行間変動 S_B（大きさ）	273.8	1	273.8**
列間変動 S_V（日　数）	505.2	9	56.1**
残　　差 $S_{B\times V}$	33.2	9	3.7
全 変 動 S_{BV}	812.2	19	—

次に要因V（経過日数）に対する分散比 F_0 は

$F_0=56.13/3.7=15.17$　　$n_1=9$　　$n_2=9$

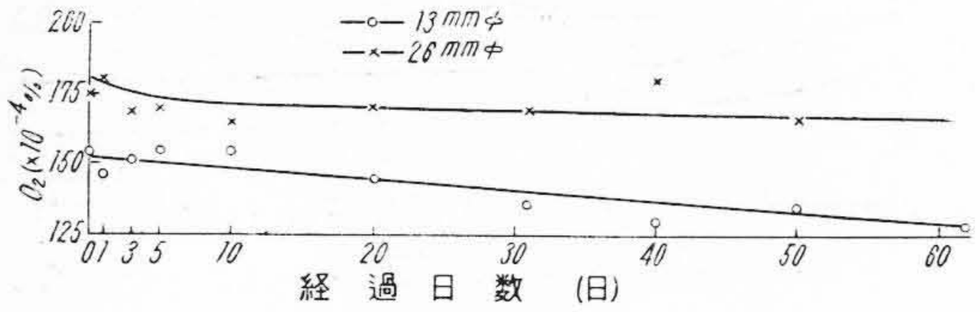
F_9^9(1%) $5.35<F_0$ 15.17

である。故に1% 以下の危険率で有意、即ち経過日数により水素分析値の差異を認める。

以上検定の結果、水素含有量は鋳込試料の大きさ及び自然放置による経過によつて差異即ち減少することを知つた。このことに関しては従来の結果[1][2][3]と同様な傾向にあり、水素の拡散によつて逸出することを知る。尚鋳込試料の大きさの影響に就いては従来断定的な報告を見なかつたが、その径の大きさによつて差異があることが確かめられ、然してその原因は径の大きい試料程拡散距離が大きく中心部に含有する水素は逸出し難いことによるものと考えられる。

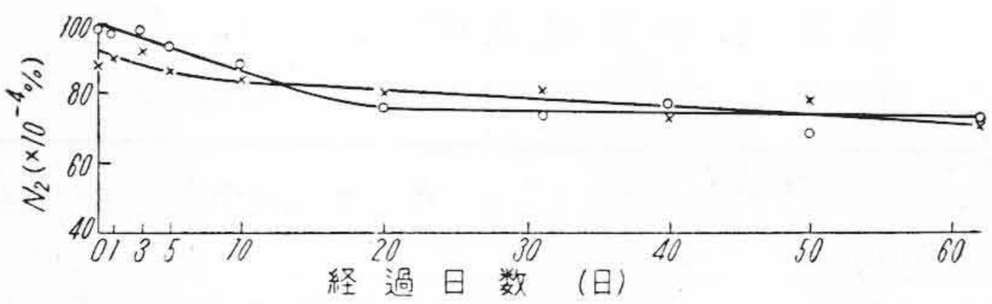
〔V〕 酸　　素

上記試料採取法によつて得た試料を水素定量と同時に1,500°C にて真空熔融し、ガスを抽出、酸素を定量した。



第4図　自然放置並びに鋳込試料の大きさが酸素含有量に及ぼす影響

Fig. 4. Effect of Moulded Sample Size and Time Lapse in Air on the Oxygen Content of Specimen



第5図　自然放置並びに鋳込試料の大きさが窒素含有量に及ぼす影響

Fig. 5. Effect of Moulded Sample Size and Time Lapse in Air on the Nitrogen Content of Specimen

その結果を示すと**第4表**、及び**第4図**の如くである。

第4表及び**第4図**の結果から、試料の径の大きさによつて差異があること、及び13mmφの試料では放置によつて若干減少しているように思われるが、これを二元配置法により分散分析を行い検定した。

即ち**第4表**の結果から各変動に就いて計算した。

修　正　項　$CF=T^2/N=$(各測定値の総和)^2/試料数

$=(1144)^2/20=65436.8$

全変動和　$S_{BV}=70542-65436.8=5105.2$

$f=20-1=19$

行間変動和　$S_B=69245.6-65436.8=3808.8$

$f=2-1=1$

列間変動和　$S_V=66043-65436.8=606.2$

$f=10-1=9$

残差変動和$S_{B\times V}=S_{BV}-S_B-S_V$

$=5105.2-3808.8-606.2=690.2$

$f=(2-1)(10-1)=9$

これ等各変動和により不偏分散を求めれば**第5表**の如くである。**第5表**より要因B（試料の大きさ）に対する分散比 F_0 は

$F_0=3808.8/76.69=49.7$　　$n_1=1$　　$n_2=9$

F_9^1（1%）$10.56<F_0$ 49.7

第4表　酸素分析結果（$\times10^{-4}$%）

Table 4. Analytical Data of Oxygen

大きさ(mmφ) ＼ 経過日数(日)	0	1	3	5	10	20	31	40	50	62
13	154	147	152	155	154	144	136	129	135	128
26	175	180	168	169	165	170	171	180	167	165

第5表　分散分析表

Table 5. Analysis Table of Variance

要因	変動和	自由度	不偏分散
行間変動 S_B（大きさ）	3,808.8	1	3,808.8**
列間変動 S_V（日数）	606.2	9	67.4
残差 $S_{B\times V}$	690.2	9	76.7
全変動 S_{BV}	5,105.2	19	—

第6表　窒素分析結果（$\times10^{-4}$%）

Table 6. Analytical Data of Nitrogen

大きさ(mmφ) ＼ 経過日数(日)	0	1	3	5	10	20	31	40	50	62
13	98	97	98	93	88	76	73	77	68	73
26	88	90	92	87	84	80	81	73	70	71

であるから、1% 以下の危険率で有意、即ち試料の径の大きさの差異によつて酸素含有量に差が認められる。

次に要因V（経過日数）に対する分散比 F_0 は

$F_0=67.36/76.69=0.88$　　$n_1=9$　　$n_2=9$

F_9^9（5%）$3.18>F_0$ 0.88（無意）

であるから、有意差を認めない。即ち経過日数の変化による酸素含有量の差異は認められない。

以上により酸素含有量は試料の径の大きさの差による差異は認めるが、放置によつては影響を認めないことを知つた。この試料の大きさによるところの変動に就いては矢島[1]、沢[7]氏等の実験結果と同様な結果を示し、この差異に就いては、金属酸化物、非金属介在物等が鋳込試料の中心部に偏析を生じ、同寸法の分析試料を中心部より採取した場合、大なる鋼塊が小鋼塊に比し、その冷却速度も一因となつて偏析の占める割合が大となる可能性も当然考えられる（この偏析に就いては一般に中心部程酸素含有量が高いといわれている）。又放置による減少が認められなかつたことに就いては酸素が活性ガスであり、その大部分が金属化合物、又は非金属介在物等の形態として存在しており、水素或は窒素等の如く遊離ガス状となつて含有されるものが殆ど無い点に起因するものと考えられる。

〔VI〕 窒　　素

上記水素並びに酸素定量と同時に窒素をも1,500°Cにて真空熔融してガスを抽出し、その含有量を測定した。その結果を示すと**第6表**及び**第5図**の如くである。

第6表及び**第5図**の結果から窒素は放置初期に於て若干含有量が減少するように思われるが、鋳込試料の径の大きさによる差異は殆ど無いように考えられる。これに就いても水素、酸素と同様に推計学的に検討を行つた。

即ち**第6表**の窒素分析結果から各変動を計算した。

修正項　$CF=T^2/N=442225/20=22111.25$

全変動和　$S_{BV}=23845-22111.25=1733.75$

$f=20-1=19$

行間変動和　$S_B=22159.3-22111.25=48.05$

$f=2-1=1$

列間変動和　$S_V=23626.5-22111.25=1515.25$

$f=10-1=9$

残差変動和 $S_{B\times V}=S_{BV}-S_B-S_V$

$=1733.75-48.05-1515.25$

$=170.45$

$f=(2-1)(10-1)=9$

これ等各変動和より不偏分散を求めれば**第7表**の如くである。**第7表**より要因B（試料の大きさ）に対する分散比 F_0 は

$F_0=48.05/18.94=2.54$　　$n_1=1$　　$n_2=9$

F_9' (5%) $5.12>F_0\ 2.54$

であるから、有意差を認めない。即ち要因B（試料の大きさ）に対する変動には差異を認めない。

次に要因V（経過日数）に対する分散比 F_0 は

$F_0=167.25/18.94=8.83$　　$n_1=9$　　$n_2=9$

F_9^9 (1%) $5.35<F_0\ 8.83$

であるから、1% 以下の危険率で有意差を認める。即ち要因V（経過日数）に対する変動には差異を認める。

以上のことより窒素含有量に就いては鋳込試料の径の大きさによる差異は無いが水素と同様、自然放置によつて若干逸出し減少することが判明した。

第7表　分　散　分　析　表

Table 7.　Analysis Table of Variance

要　　因	変動和	自由度	不偏分散
行間変動 S_B（大きさ）	48.1	1	48.1
列間変動 S_V（日　数）	1515.3	9	167.3**
残　　差 $S_{B\times V}$	170.5	9	18.9
全変動 S_{BV}	1,733.9	19	—

この放置により窒素含有量の減少する傾向は初期に著しいが、これは試料の比較的表面部に近い結晶粒子間に存在する遊離の窒素ガスが水素と共に拡散によつて逸出するが、内部のものは水素より原子量大なるために拡散し難いのではないかと考えられ、又鋳込試料の大きさによる差異を認めなかつたことは、窒素は酸素と同様鋼塊に於ては偏析を認め中心部附近の含有量が高いといわれている[1][2]ことに反しているように見えるが、これは試料の径が小さく、そのために差異が現われなかつたのではないかと考えられる。

〔VII〕 結　　言

以上真空熔融法によるガス分析装置を利用して行つた実験の結果を要約すると、

（1） 肌焼鋼第1種により出鋼時より約2箇月にわたり自然放置並びに鋳込試料の大きさによる各ガスの挙動に就いて実験した。

（2） 試料採取法はガス含有量が必ずしも絶対値を必要とせず比較出来ればよいので、そのため厳密な採取法によらず、出来るだけ同一条件のもとに出鋼直前の熔鋼を多数の鋳型に鋳込み、且つこの鋳込試料の中心部より分析試料をとり、そのガス含有量を比較することゝした。

（3） 鋳型は銅製のものがよいが、費用その他の面より鉄製のものを用い、鋳込試料の径の大きさによる影響は 13 mmφ 及び 26 mmφ の2種によつて比較した。

（4） 自然放置による影響の測定には、前記径の異なる2種の鋳込試料に就いて、出鋼直後、翌日（1 日目）、3, 5, 10, 20, 31, 40, 50, 62 日目と各々10箇の試料に就いて分析した。

その結果に就いて

（5） 水素含有量は、鋳込試料の大きさによつても差異があり、自然放置によつて明らかに減少する。これは拡散による逸出であり、試料の径の大きさにより異なるのはこの拡散の難易が影響するものと考えられる。

（6） 酸素含有量は、鋳込試料の大きさによつて差があるが、これは冷却速度、偏析その他に起因するものと思われ、又放置によつてはその含有量に変化がなく、このことは水素、窒素と異なり殆ど遊離の酸素ガスがなく金属化合物或は非金属介在物等となつて存在し、比較的安定化され逸出しないためと考えられる。

（7） 窒素含有量は、鋳込試料の大きさによる変化は認められないが、放置によつて若干減少する傾向があつた。これも遊離ガスに関係するものと思われる。

終りに臨み、本研究は当冶金研究所々長小柴博士並びに高堂主任、中村信夫両氏の御指導御援助によつて成されたものであり、その御厚意に深甚の謝意を表すると共

に、試料採取に当り御指導を仰いだ製鋼課多賀谷課長並びに関係各位に衷心より感謝の意を表する。

參考文献

（1）矢島：　鉄と鋼　Vol. 23 (1937) 254
（2）小林：　鉄と鋼　Vol. 23 (1937)　40
（3）Yu Chih Chih. F. Willems, Archiv, f. Eisen., 12 (1938/39), 485
（4）不破：　鉄鋼のガス分析　(1949)
（5）菊田、木村：　日立評論　Vol. **35**, No. 1, 357
（6）木村：　日本金属学会誌　Vol. 17, No. 6, 300
（7）沢：　鉄と鋼　Vol. 38, No. 12 (1952) 42

実用新案

実用新案　第401933号
実用新案　第402664号

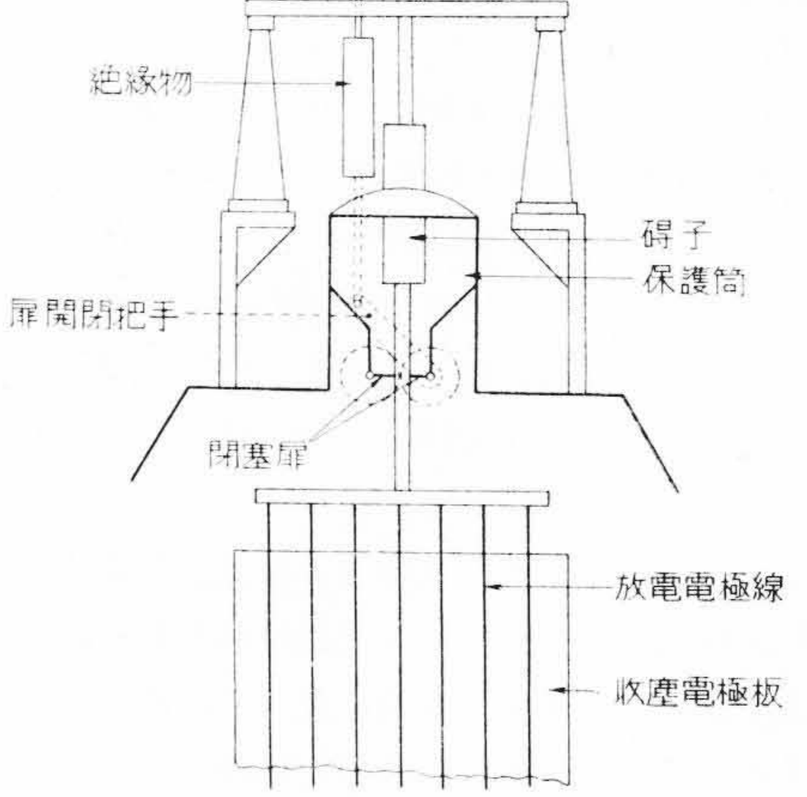
田中健太郎

電気集塵器碍子防煙装置

特別高圧電気集塵器に於て、器壁内に突出した碍子は表面の塵埃及び水分附着により、絶縁耐力が低下し、運転不能となることがあるため、一般に碍子を保護筒内に設けているが、保護筒はその下端開口より塵埃、水分等の侵入を免れない。集塵器が荷電されている運転状態では、ガスが清浄されているので、碍子表面の塵埃附着は減少するも、運転休止中に於て附着が甚だしい。特に高炉ガス、骸炭炉ガス等のように可燃性ガスを処理する集塵器に於ては、運転開始に先だち、ガス中の酸素量を検定してガスを調節し、酸素量を最小にしなければ爆発の惧れがあるので、ガスを器内に通してから通電するまでに相当の時間を必要とし、この時間中に碍子を汚損するに至る。

第 401933 号の考案は、保護筒の下端開口に開閉し得る閉塞扉を設け、集塵器にガスを通してから検定のすむまでの時間中はこの閉塞扉を閉して保護筒内部へのガスの侵入を制限し、もつて碍子の汚損を防止するようにしたものである。

第 402664 号の考案は、前号の閉塞扉を外部より操作する把手に、電源開閉器の開閉操作杆を連結したもので、この構造によれば、閉塞扉の開放と同時に電源開閉器を閉合し、集塵器に荷電して運転を開始することができるから、碍子表面を塵埃及び水分の附着により汚損し絶縁耐力を低下する余裕を与えないので、保守上極めて有効である。



（滑　川）