

は $Cu\ 0.430\%$, $S\ 1.826\%$ を示した。

4. 浮游選礦に於ては海水を使用し浮選薬はバイン油セイカフロート、石灰、水硝子を用ひ $pH\ 7$ 前後に於て好結果を示した。

5. 浮游選礦に依り得られた鐵礦は $Cu\ 0.230\%$ $S\ 0.51\%$ 浮游せる部分は $Cu\ 3.96\%$, $S\ 15.04\%$ である。

6. 本法に依り熔鑛爐に對する硫酸滓の配合を増進し得る。

熔鋼中酸素迅速定量法

(日本鐵鋼協會第 23 回講演大會講演 昭和 15 年 4 月)

俵 信次* 佐藤 昇**

RAPID DETERMINATION OF OXYGEN IN THE MOLTEN STEEL.

Sinji Tawara and Noboru Sato.

SYNOPSIS: —A method was developed which is improved from the Herty Process and capable of determining the oxygen content in the molten steel in 15 minutes. Some minutes are required to separate carbides in case where the specimen contains more than 1% C and 1% Cr. But still it presumably meets the purpose because of the capability of determination within 25 minutes. Besides, various preparatory tests were conducted during the course of the present experiment and, consequently, it was recognized that the error happened in the analysis lies within the order of the experimental errors.

目 次

- I 緒 言
- II 分析方法要旨
- III 試 料
 - 1. 調製法 2. 化學組成
- IV 定量分析方法
 - 1. Herty 氏アルミナ法分析方法及所要時間 2. 本分析方法及所要時間 (1)迅速法 (2)準迅速法 3. 兩方法の比較
- V 試料の化學組成による兩方法適用範圍
- VI 本分析方法に對する考察
 - 1. 試料採取の際の Al 附加量 2. 鋼塊の偏析 3. 空試験値 4. Al_2O_3 の酸に對する溶解度試験 (1) Al_2O_3 粉末の調製 (2) 滲漬時間の影響 (3) 試料採取量の影響 5. 總括
- VII 結 論

により製鋼法の操作を適切に處理することが最も肝要であつて從來の分析法の如く定量に長時間を要するものは應用價值が極めて少い。日本學術振興會第 19 小委員會に於ても設立當初より之が研究を要望されたので著者等は 15 分間以内に熔鋼中の酸素を定量し得る方法を求め之を優秀鋼製造の指針とする目的で本研究に着手した次第である。

II 分析方法要旨

本分析方法は熔鋼中の酸素定量法として一般に實施されて居る Herty 氏¹⁾の提案せるアルミナ法の Al_2O_3 分析を極めて迅速に行ふものである。其の原理は熔鋼に過剰の Al を加へ試料中の酸素を Al_2O_3 となし之を迅速に分離し之より酸素を定量するにある。

I 緒 言

一般に高級特殊鋼の品質は其の含有酸素量に著しく影響されるもので砂疵の如き缺陷も主として酸化物に基因するのである。然るに鋼中の酸素量は熔解の際之を操業法により變じ得るが一旦凝固すれば其の除去は極めて困難である仍て爐中精鍊過程に於て短時間に熔鋼中の酸素量を求め之

III 試 料

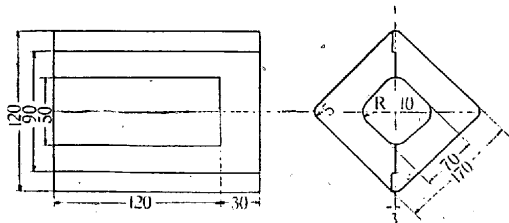
1. 調 製 法 ◇ 爐中の熔鋼を充分攪拌し一様になせる後柄杓 (容量約 1.5 kg) にて鋼滓を良く被せて汲出し直に滓を除き手早く約 15 g の Al 線 (熔鋼に對して約 1%) を挿入熔解し速かに金型 (第 1 圖) に鑄込む。凝固後鋼塊の

¹⁾ Herty, Freeman & Lightner. Bureau of Mines Reports of Investigations, No. 3, 166, Apr. 1932.

*, ** 海軍技術研究所材料研究部

中央部より稍下方の箇所にて錐(3/4" 徑)を用ひスケール等の混入せざる様注意し乍ら可及的細片の削屑を採取する

第1圖 試料採取用金型



尙試料の硬度高く削取困難なる場合には特に炭化タングステン系工具を使用する必要がある。

2. 化學組成 本研究に使用した試料は酸性平爐及鹽基性電氣爐の熔解過程に於て前述の方法により採取した

第1表 試料化學組成

試料番號	爐の種類	C %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	Al ₂ O ₃ %
A	鹽基性電氣爐	0.07	0.04	0.09	—	—	—	0.134
B	"	0.19	0.07	0.18	—	—	—	0.043
C	"	0.04	—	—	—	0.22	—	0.251
D	"	0.12	trace	0.15	2.29	0.59	—	0.049
E	酸性平爐	0.19	0.10	0.14	3.22	0.42	—	0.095
F	鹽基性電氣爐	0.26	0.02	0.23	2.26	0.78	—	0.035
G	酸性平爐	0.46	0.15	0.08	2.62	0.77	—	0.034
H	"	0.59	0.13	0.08	2.64	0.66	—	0.160
I	"	0.72	0.12	0.09	2.64	0.79	—	0.032
J	"	0.31	0.18	0.25	3.34	2.05	—	0.037
K	"	1.29	0.17	0.20	2.71	0.73	—	0.023
L	"	1.33	0.17	0.30	2.56	0.66	—	0.017
M	"	0.98	0.15	0.11	2.55	0.33	0.11	0.027
N	"	0.49	0.12	0.12	2.52	0.42	0.54	0.031
O	"	0.38	0.30	1.18	2.82	0.96	0.54	0.034
P	"	1.03	0.08	0.07	2.58	0.36	0.10	0.025
Q	"	0.52	0.09	0.11	2.54	0.34	0.58	0.031
R	"	0.34	0.25	0.82	2.87	0.95	0.55	0.048

もので其の化學組成は第1表に示す通りである。尙表中の Al₂O₃ に次に示す方法により定量分析を行つた結果である

鋼中の Al₂O₃ 定量方法:— 試料 20g を 300cc の鹽酸 (1:4) にて CO₂ ガスを通じ乍ら溶解す。次に濾過し沈澱を鹽酸 (1:1) と水にて充分洗ひ白金ルツボ中にて灼熱し弗化水素酸 5cc 及濃硫酸 2~3 滴を加へ蒸發乾固する。之を重硫酸カリにて熔融し僅に硫酸酸性の水にて溶解し濾過せる濾液にブロムチモールブラウ溶液 (0.5g を水 100cc とアルコール 45cc に溶解せるもの) 6 滴を加へる、次に苛性ソーダ溶液 (Al を含まざるもの) を加へ液が青色を呈するに至れば更に少量を過剰に加へたる後約 5 分間煮沸し濾過して濾紙に青色の無くなる迄温水にて洗滌する。

次に濾液に鹽酸 (1:1) を加へ僅に酸性とし之に醋酸アンモン溶液 (20%) 及磷酸アンモン溶液 (10%) 各約 10

cc を加へ煮沸後室温迄冷却する。液中に生じたる白色の磷酸アルミニウムを濾過し硝酸アンモン 1% を含む温水にて充分洗滌せる後灼熱し純白の磷酸 Al (AlPO₄) として秤量し次式により Al₂O₃ 量を求める。

$$AlPO_4\% \times 0.42 = Al_2O_3\%$$

IV 定量分析方法

1. Herty 氏アルミナ分析方法及所要時間 細削せる試料 20g を 500cc ビーカーに秤取し、之に鹽酸 (1:4) 約 300cc を加へ CO₂ ガスを通じ乍ら溶解し、沈澱を鹽酸 (1:1) 及水にて鐵イオンの無くなる迄洗滌する。之を豫め秤量して置いた白金ルツボに移し灼熱灰化せしめ弗化水素酸及濃硫酸を各 2 滴乃至 3 滴滴下し蒸發乾固し秤量して Al₂O₃ 量を求める。

本分析方法の所要時間は 1 日乃至 1 1/2 日である。

2. 本分析方法及所要時間 本分析法は A. B. Kinzel, J. J. Egan 及 R. J. Price²⁾ の提唱した熔鋼中酸素迅速分析法を参照して特殊鋼に適用する如く多少改良を加へたものである。之は試料を強酸にて速かに溶解し残渣中の Al₂O₃ を迅速に分離定量するのであるから試料の酸に対する溶解難易によつて分離操作を區分しなければならぬ。

仍て本研究に於ては試料の化學組成によつて適用し得る分析方法を迅速法或は準迅速法に區別することにした。尙之等兩方法の適用範圍に關しては次章に詳しく述べる。

(1) 迅速法 細削せる試料約 4g を 500cc ビーカーに採取し之に硝酸 (1:1) 約 60cc を注意して加へ、激しき反應稍々終る頃濃鹽酸約 10cc を加へ溶解を完成させる。次に遠心分離機を用ひて残渣を分離し上澄液を棄て沈澱を無灰濾紙にて吸引濾過し温鹽酸 (1:1) にて鐵イオンの無くなる迄洗滌する。之を豫め秤量して置いた白金ルツボに移し灼熱灰化させる。次に弗化水素酸 2 滴乃至 3 滴滴下して砂浴上に加熱し蒸發乾固後パーナーにて灼熱し引續き可及的速かに冷却する。完全に冷却後デンケーター中に僅か靜置し秤量して次式に依り試料の酸素量を算出する。

$$Al_2O_3\% \times 0.47 = O_2\%$$

尙炭素を多量に含む試料を分析する場合は溶解の際硝酸注入前之に 10~15g の過硫酸アンモンを混入すると溶解を促進する。

²⁾ A. B. Kinzel, J. J. Egan & R. J. Price.: *Metals & Alloys* 5 (1934) 96.

(2) 準迅速法 鋼が $C \cdot Mn \cdot Cr \cdot Mo$ 等を比較的少量含有する場合は酸に難溶性の炭化物を含有するから斯かる試料を酸にて処理しても尙残渣中に炭化物が残存する。此の場合は特に之を除去する操作が必要であるから迅速法に比し多少時間を要する爲準迅速法と稱することにした。

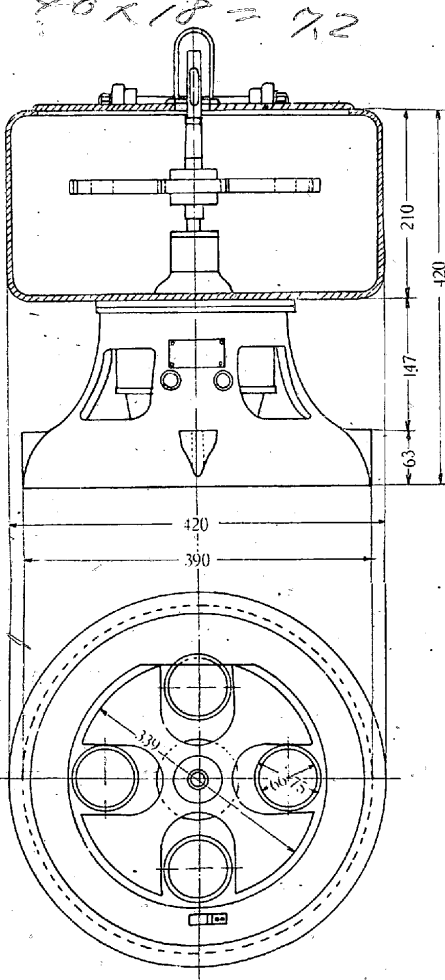
分析方法は迅速法と同様の操作にて試料を溶解し沈澱を遠心分離機にて分離し上澄液を棄てたる後之に熱硝酸(1:1)にて150cc ビーカーに洗ひ落し液を約40cc とする、其の儘之を加熱沸騰せしめ次に飽和過マンガン酸カリ溶液

第2表 所要時間

分析操作	迅速法		準迅速法	
	分	秒	分	秒
試料秤量	0-15	0-30	同	左
溶液解離	2-0	3-0	2-0	5-0
遠心分離	3-50		同	左
$HMnO_4$ 處理			3-0	4-0
濾過洗滌	3-0	4-0	同	左
灼熱灰化	2-0		同	左
弗酸處理	1-30		同	左
冷却	1-30		同	左
秤量	0-25	0-40	同	左
計	14-30	17-0	17-30	23-0

を過剰に加へ約1分間加熱し、之に濃鹽酸及過酸化水素水

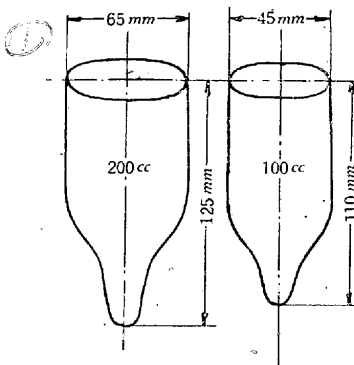
第2圖 遠心分離機



を加へ明澄液とし濾過する以下迅速法に準じて行ふのである。

次に第2表に迅速法及準迅速法に於ける各操作の所要時間を示した。表に見る如く迅速法に依れば試料採取後14分30秒~17分間、準迅速法にては17分30秒~23分間にて定量し得られるから何れにしても充分目的に適す

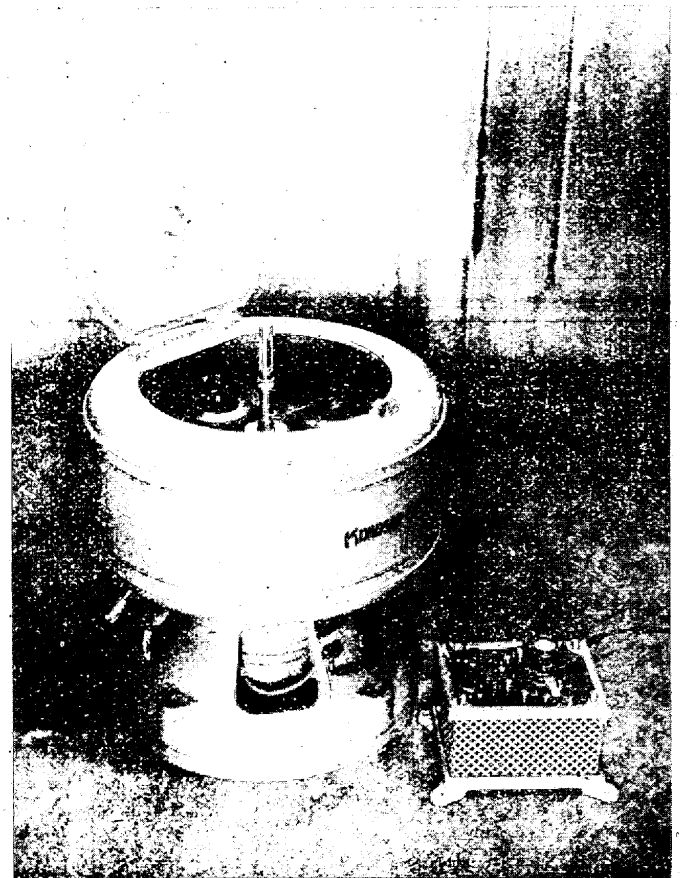
第3圖 遠心分離機用硝子容器



るものと思はれる。尙本實驗に使用した遠心分離機は第2圖に示すものである。其の最高廻轉數は毎分3,000にして電動機は交流1/2HPを使用する本装置は第3圖に示す如き容量100cc 或は200ccの硝子容器を4箇使用すること

が出来ゝ。尙第4圖に全装置の寫眞を示した。

36 x 21 = 972 第4圖 遠心分離機



3. 兩方法の比較 第1表に示した試料を迅速(準迅速を含む)分析法及 Herty 氏アルミナ法で定量分析を行った結果を第3表に示す。表中 Al_2O_3 量は第1表に示せるものを比較の爲再録せるものである。表に於て試料 A 及 B は炭素鋼にして此の場合は兩方法の定量結果が略一致することを示す。次に C 以下の特殊鋼試料の結果を見るに迅速法の分析値は何れも Al_2O_3 量と略一致して居るが Herty 氏アルミナ法の結果は之等に比し高値を示して居る。本結果を考察するに特殊鋼の場合後者による定量値中には Al_2O_3 以外に特殊元素の炭化物或は酸化物が尙残存して居

第3表 實驗結果

試料 番號	化學組成			定量分析結果%		
	C%	Cr%	Mo%	Herty 氏	迅速法	Al ₂ O ₃
				アルミナ法		
A	0.07	—	—	0.136	0.136	0.134
B	0.19	—	—	0.043	0.049	0.043
C	0.04	0.22	—	0.273	0.255	0.251
D	0.12	0.59	—	0.059	0.048	0.049
E	0.19	0.42	—	0.100	0.097	0.095
F	0.26	0.78	—	0.053	0.039	0.035
G	0.46	0.77	—	0.064	0.031	0.034
H	0.59	0.66	—	0.166	0.153	0.160
I	0.72	0.79	—	0.062	0.030	0.032
J	0.31	2.05	—	—	0.032	0.037
K	1.29	0.73	—	—	0.025	0.023
L	1.33	0.66	—	—	0.018	0.017
M	0.98	0.33	0.11	0.041	0.026	0.027
N	0.49	0.42	0.54	0.041	0.030	0.031
O	0.38	0.96	0.54	0.045	0.033	0.034
P	1.03	0.36	0.10	0.047	0.023	0.025
Q	0.52	0.34	0.58	0.066	0.031	0.031
R	0.34	0.95	0.55	0.140	0.039	0.043

る爲であつて之より Herty 氏アルミナ法は炭素鋼には應用出来るが特殊鋼には全く適用不可能であると思はれる。之に反し迅速法分析値は實驗に使用した試料にては何れも Al₂O₃ 量と略一致し一二の例外を除き其の差は實驗誤差範囲内である。尙之等の内試料 I ~ R の分析値は準迅速法にて求めた結果である。又試料 J, K 及 L は不溶解残渣極めて多く Herty 氏アルミナ法では分析不可能であつた

上述の如く迅速法は所要時間を極めて短縮し得、而も特殊鋼の場合は其の分析値が Herty 氏アルミナ法に比し却て正確であることが認められた。

V 試料の化學組成による兩方法適用範圍

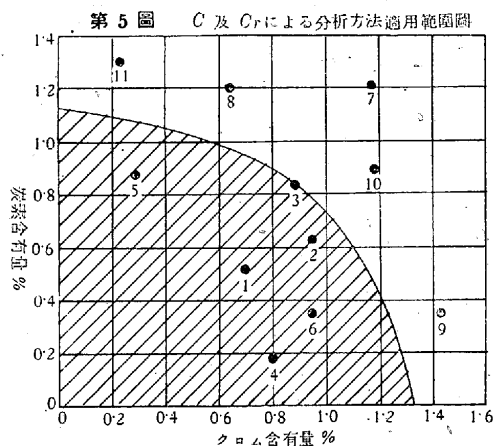
本研究は一般の構造用特殊鋼の熔解精鍊過程に於て其の含有酸素量を求めるのが全目的であるから本分析法の適用は普通の Ni·Cr 鋼, Ni·Cr·Mo 鋼等に限定することとした。仍て之等に含有されるものは主として C, Si, Mn, Ni, Cr 及 Mo 等で其の内鋼の酸に對する溶解度に影響する元素は C, Cr 及 Mo である。尙 Si 及 Mn は大體 0.5% 以下含有せられるに過ぎないので此の範圍にては影響が無い。仍て本實驗に於ては先づ種々の C 及 Cr 量を含む 11 種類の試料を用ひて迅速法或は準迅速法の何れが適用し得るかを試験し C 及 Cr による兩方法適用範圍を求めた。第4表に試料の化學組成を示したが之等は何れも高周波誘導電氣爐で熔製したものである。

第5圖に夫等の實驗結果を示したが圖中斜線部分に示せる組成の試料には迅速法が可能であるが其の外側は準迅速法でなければ分析出来ない部分である。

第4表 試料化學組成

試料番號	C%	Cr%	Si%	Mn%
1	0.52	0.70	0.32	0.35
2	0.63	0.95	0.31	0.33
3	0.83	0.89	0.16	0.33
4	0.15	0.81	0.25	0.31
5	0.87	0.29	0.28	0.29
6	0.35	0.94	0.29	0.30
7	1.21	1.17	0.26	0.33
8	1.20	0.64	0.28	0.28
9	0.35	1.43	0.29	0.28
10	0.89	1.18	0.35	0.33
11	1.30	0.23	0.37	0.28

之より概略的に試料が C 及 Cr 各々 1% 以下含有する



場合は迅速法を適用出来るが夫れ以上の場合は残留炭化物處理の爲準迅速法によらなければならぬ。

尙 Mo を含有する場合は實驗が極めて複雑となり試料が多數となるので特に試験することを省略したが第1表及第3表に示した試料 M~R は準迅速法にて定量し得たから之より普通組成の Ni·Cr·Mo 鋼には本方法が適用出来るものと考へられる。仍て之等より一般構造用特殊鋼には本分析方法の何れかを適用し得ることが認められた。

VI 本分析方法に對する考察

1. 試料採取の際の Al 附加量 試料採取の際熔鋼に附加する Al の適當量を決定する爲に次の實驗を行つた。即ちエルー型鹽基性電氣爐 (容量 500kg) で第5表に示す如き Ni·Cr 鋼を熔製の際差物の前後に熔鋼に對し約 0.3, 0.7, 1.0 及 1.5% の Al を附加して採取した試料の Al₂O₃ を迅速法にて定量した。其の實驗結果を第6表に示した。尙表中に各試料に含有する Al₂O₃ 量を示し參考に供

第5表 試料化學組成

試料採取時期	C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%
差物前	0.09	0.03	0.13	1.22	0.44
差物後	0.20	0.04	0.58	0.37	1.20

した。表を見ると何れの場合も附加 Al が 0.7% 以下の際は未だ Al₂O₃ 少く附加量に應じて僅に増加する傾向を

第6表 實驗結果

試料採取時期	定量方法	Al 附加量			
		0.3%	0.7%	1.0%	1.5%
差物前	迅速方法	0.065	0.085	0.170	0.170
	Al ₂ O ₃ 法	0.082	0.091	0.164	0.168
差物後	迅速方法	0.030	0.033	0.035	0.035
	Al ₂ O ₃ 法	0.036	0.036	0.040	0.039

示して居るが1%と1.5%の場合は殆んど同一値となり1%にて完全に脱酸されたことを示した。其の内差物後は全 Al₂O₃ 少き爲其の差極めて少く殆んど無視出来る程度であるが差物前は著しく大である。

次に學振制定の酸素還元法(學振 19 小委第3號)に依り

第7表 酸素還元法に依る酸素定量結果

試料採取時期	Al 附加量			
	0.3%	0.6%	1.0%	1.5%
差物前 O ₂ %	0.0023	0.0019	0.0003	0.0007
差物後 "	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

之等試料中の酸素を定量した。其の結果は第7表に示した如く差物前は0.3及0.7% Al 附加の場合尙多少の酸素を認めるが1%以上にては殆んど認められず Al により略完全に脱酸されたことを示す。然るに差物後は Al 約0.3% にては酸素少く脱酸充分なるものと思はれる。之は勿論後者の場合全酸素量が少い爲であらう。以上より試料採取の際附加する Al は差物後の如く熔鋼中の酸素量少い場合は熔鋼に對し0.5%程度にて充分なるも一般の場合は約1% 以上を附加する必要があるものと思はれる。

2. 鋼塊の偏析 採取した小鋼塊中の Al₂O₃ 含有量の均一性に関して次の試験を行た。實驗に供した鋼塊は

第8表 試料化學組成

試料採取時期	C%	Si%	Mn%	Cr%
差物前	0.31	0.18	0.26	0.46
差物後	0.31	0.87	0.26	0.46

第7圖 Al₂O₃ 粒度試験 (×100)

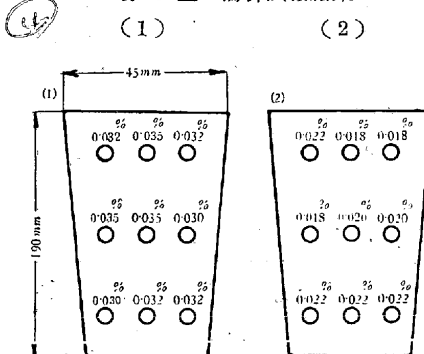
(1) 1,700°C に加熱せるもの

(2) (1) を酸に浸漬せるもの

(3) 鋼中より摘出せるもの

エルー型鹽基性電氣爐(容量 500kg)にて炭素鋼(第8表に化學組成を示す)熔製の際差物の前後に採取したもの

第6圖 偏析試験結果



で之より第6圖○印に示した如く9箇所にて試料を削取し迅速法に依て定量した。圖中(1)は差物前(2)は差物後の實驗結果を示す。之を見るに何れの場合も

其の差極めて少く實驗誤差範囲内にして本鋼塊には Al₂O₃ の偏析無きことを認めた。尙本實驗に於ては常に鋼塊の略一定箇所より試料を採取する様特に注意したから Al₂O₃ の偏析に因る誤差は全く生じ得ないものと認める。

3. 空試験値 本分析方法は試料に含有する Al₂O₃ を定量し之より酸素量を求めるのであるから若し Al 附加前の試料中に Al₂O₃ を含有する場合は分析値に誤差を生ずることになる。仍て第9表に示す様な3種類の Al 附加前の試料中の Al₂O₃ を本分析法により定量した。其の結

第9表 Al₂O₃ 量の空試験値

試料種類	化學組成						
	C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%	Mo%	Al ₂ O ₃ %
炭素鋼	0.38	0.16	0.65	—	—	—	なし
Ni·Cr 鋼	0.41	0.17	0.39	3.21	0.84	—	なし
Ni·Cr·Mo 鋼	0.98	0.15	0.11	2.55	0.33	0.11	痕跡

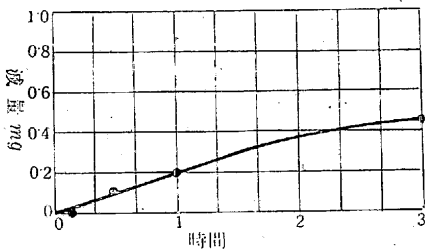
果は同表最右欄に示す如く炭素鋼及 Ni·Cr 鋼には Al₂O₃ 全く無く、Ni·Cr·Mo 鋼に痕跡含有するのみである。之より溶解の際特に Al を多量に附加する如き場合を除き一般の場合は空試験値を考慮しなくても何等差支へないことを認め得た。

19x57 = 10.83

4. Al_2O_3 の酸に対する溶解度試験 本分析方法は試料を強酸にて迅速に溶解するのであるから試料中の Al_2O_3 の一部が使用の酸に依て溶解する恐れがある。仍て酸に対する Al_2O_3 の安定度を試験する必要がある。ゆゑ純 Al_2O_3 を用ひ次の如き実験を行った。

(i) Al_2O_3 粉末の調製 獨逸製最純 Al_2O_3 粉末を鋼中に含有されて居ると同様の状態にする爲ガス爐にて $1,700^{\circ}C$ に約 30 分間加熱せるものを試料とした。本粉末と鋼中より摘出せる Al_2O_3 との粒度を顯微鏡により比較せるに第 7 圖寫眞に示す如く略同程度なることを確め得た。尙寫眞 (1) は調製 Al_2O_3 粉末 (2) は之を酸に滲漬せるもの (3) は鋼中より摘出せるものにして何れも倍率は 100 倍である。仍て斯くして調整せる粉末は、溶解度試験の試料として使用差支へないものと認められる。本試験に使用したアルミナ粉末は東京芝浦電氣マツダ支社研究所伊藤集傷氏の御好意により調製して頂いたものである。茲に同氏

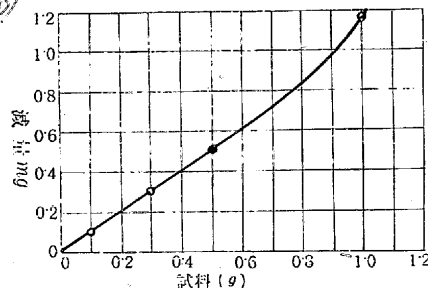
第 8 圖 滲漬時間の影響試験結果



に對し厚く御禮申上げる。
(ii) 滲漬時間の影響 試料 0.1g を採取して之に本分析法に於けると同様硝酸 (1:1) 60c. 及濃鹽酸 10cc. を加へ滲漬時間を種々變更して其の際の減量を測定した。實驗結果は第 8 圖に示す如く其の減量は全體滲漬時間に比例して増加するが本分析法に於ては滲漬時間極めて短く 2~3 分間なるを以て其の際に於ける減量は殆んど無視し得る程度で實驗誤差範囲内にあるものと思ふされる。

(iii) 試料採取量の影響 酸に滲漬する時間を 15 分間に一定し試料採取量を種々變更して其の際の減量を測定した。第 9 圖は其の實驗結果を示す。使用せる酸は前の場合

第 9 圖 試料採取量の影響試験結果



と同様である。圖に於て減量は全體試料採取量に比例する如くであるが本分析法に使用する試料に含有される Al_2O_3 は極めて少量であるから

其の減量は實驗誤差範囲内に在るものと認められる。

5. 總括 上述した如く各種豫備試験を行つた結果本分析操作は工業化學分析法として實用上差支へなきもので分析結果に發生し得られると豫想される誤差は何れも實驗誤差範囲内であることを確め得た。

VII 結 論

以上の諸結果を括言すれば次の通りである。

1. 熔鋼中酸素の定量は Herty 氏アルミナ法によれば 1~1 1/2 日を要するが迅速法 (準迅速法を含む) によれば 15~25 分間で定量出来る。
2. 迅速法の定量値は試料中の Al_2O_3 量と略一致し、特殊鋼の場合は Herty 氏 Al_2O_3 法の定量値に比し正確なることを確めた。
3. 各種豫備試験にて本分析操作は工業化學分析法として實用上差支へないことを認め得た。

要するに以上の迅速法 (準迅速法を含む) は操作極めて簡易にして之を日常の製鋼作業に應用し特殊鋼熔製の指針となし得るを以て大いに實用價值あるものと認められる。

終りに臨み本研究中終始御指導と御鞭撻を賜りたる材料研究部長鈴木久武少將並に東大教授宗宮尙行博士に深甚の謝意を表すると共に鬼澤眞壽、水野直彦兩君の實驗中の勞を多とする。(終)