

## 真空熔融法に依る鋼中のガス成分定量に関する研究 (III)

(真空熔融法に依る鋼中の FeO の分別定量に就て)

(昭和 24 年月 10 本會講演大會にて講演)

澤 繁 樹\*

## ON THE ANALYSIS OF GAS IN STEEL BY VACUUM FUSION METHOD (III)

(On the Fractional Determination of FeO in Steel by Vacuum Fusion method)

Shigeki Sawa

Synopsis;—

The method and the application for the fractional determination of FeO in steel specimens by melting with Sn-Ni alloy in graphite crucible in vacuum at 1000°~1040°C were studied. By using this new alloy, FeO in unkilld steel could be fractionally determined from MnO and other oxides. But the fatal influence of Si on the analysis of FeO were recognized in applying the method to killed steel specimens in both case of using Sn-Ni alloy or Sn for low temperature fusion.

## I. 緒 論

真空熔融法は鋼中の全酸素を定量する最も簡便な方法として利用されているが、鋼に対する酸素の影響は酸素の存在状態に依て異なるから、鋼のもつ微妙な性質を研究するには、単に全酸素を定量したのみでは満足な結論は得られない。鋼中の酸化物の存在状態を知る方法として行われる残渣法は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の定量に適しているが、FeO、MnO等は定量が稍困難であり、殊に固溶状態又は極めて微細な析出状態にある FeO の定量は不可能である。又水素還元法は鋼中の FeO の定量法として知られているが、MnO 及び SiO<sub>2</sub>の一部も還元されるから完全な FeO の定量法ではない。

かく觀れば、鋼中の FeO を定量するに適した方法は水素還元法の如く鋼を熔融状態に保つて分析する方法に一段の工夫を加えるのがよさそうである。

真空熔融法に於て、鋼試料を種々の温度で段階的に熔融して、鋼中の酸化物を分別定量せんとする試みは、L. Reeve<sup>1)</sup>、Hoyt 及び Scheil<sup>2)</sup>、Motok<sup>3)</sup>、Swinden、Stevenson 及び Speight<sup>4)</sup>等に依て行われている。分別真空熔融法は鋼中の FeO、MnO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物と C との反応速度の差を利用して、試料を黒鉛坩堝中にて特定の温度に真空熔融し、希望の酸化物を優先還元せんとするものである、従つて酸化物固有の反応性に依て分別に限度があり、酸化物相互に化合物を作ると

きは問題が一層複雑となる。又還元反応の多くは異相反応であるから、酸化物と熔融金属又は坩堝黒鉛との接觸面積、反應生成物の除去速度、反應物質の擴散速度等が反應速度に關係し、酸化物の還元速度は必しも酸化物固有の反應性のみに依らない。其上熔融状態にある試料中の酸化物の平衡の移動を考えると、分別真空熔融法も亦各酸化物の存在状態を確實に定量する方法ではなく、一般には互に重り合つた結果を得るものである。

斯の如く分別真空熔融法にはその信頼性に多くの疑問があるが、尙見逃し得ない特色がある。それは FeO が他の酸化物より C に對する反應性が著しく強いから、若し MnO 等の他の酸化物の還元を十分抑制出来る程鋼試料を低温度で熔融することが出来れば、FeO を他の酸化物に優先して還元定量することが出来そうである。

既往の文献に依る FeO の分別温度は 1080~1120°C で Sn を融劑として鋼試料を 1100°C 以下にて熔融状態に保つことは困難であつた。Reeve も認めている様に、この温度は MnO の還元を抑制するに稍高すぎるから、FeO と MnO とを効果的に分別するには、鋼を一層低温度で熔融すべき融劑が必要である。

著者は實驗の結果 MnO の還元を實質的に抑制する温度を 1050°C 以下とし、試料を 1000°~1040°C にて熔融すべき融劑として Fe-Ni-Sn 系合金に適當の組成

\* 日本特殊鋼株式會社研究所

を見出した。次にこの融剤に依り、分析装置、分析操作の上の多くの困難を解決し、本分析法の精度及び適用範囲を決定した。その結果は本方法は Rimmed 鋼等の Si 含有量の低い鋼種のみにも適用され、鎮静鋼には適用出来ないことを知った。又 Reeve 其他の人々の用いている Sn のみに依る方法に於ても同様の結果を得た。1000°~1150°C 附近に於ける Si の強烈な脱酸力は FeO を瞬時に變化せしめるものである。

## II. 分別真空熔融装置に就て

### (1) 装置に具うべき条件

分別真空熔融装置は一般の真空熔融装置に比して特に次の諸點に留意して設計する必要がある。

- a. 空値の少いこと
- b. 氣體吸收現象の少いこと
- c. 温度調節の容易なこと
- d. 坩堝内の金属が攪拌せられ、試料が融剤中にて低温度で迅速に熔融され、又酸化物が常に新しい面にて熔融金属と接觸すること。

### (2) 装置の具體的構造

a. 加熱方式：一炭素螺旋爐は坩堝内の攪拌作用が無く Mo 或は W 線條加熱式も同様であり線條の揮發が甚しい。高周波式は温度の調節が稍困難であるが、分別真空熔融用として最適である。

b. 真空爐容器：一矢嶋氏<sup>5)</sup>の用いた外徑 75mm の不透明石英、新に製作した外徑 60mm 及び外徑 78mm の透明石英容器を試みた。不透明石英容器は空値が高く排氣に 6~7hr を要するので實用的でなく、透明石英製の両者が空値が少い。排氣所要時間は 1750°C で 1~2 hr である。

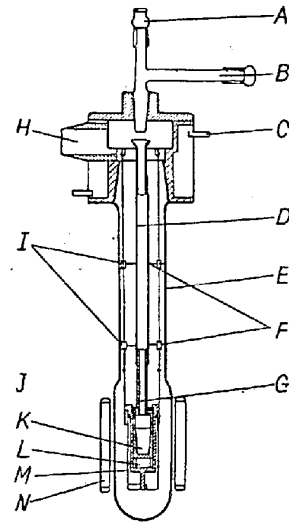
c. 冷却方式：一爐内の氣體吸收作用を少くする爲に、小型送風機に依り高周波コイルと石英容器との隙間を強制空冷した。

d. 温度調節法：一 Ajax 製 35 KVA 水銀間隙放電式高周波装置を用い、内徑 85 mm 19 巻の高周波コイルに對し調節可能な入力は 3~17 KW であつた。坩堝の最高温度を 1800°C に設計すると、3 KW に對して 1100°C となるので、温度を更に降下させる爲真空爐コイルと直列に負荷を接続し、最低約 900°C にて安定に動作させる事が出来た。

e. 坩堝の支持方法：一外徑 30 mm 高さ 40 mm 上部肉厚 1 mm、下部肉厚 2 mm の内面にテーパを有する黒鉛坩堝を坩堝台に乗せ、スリットを有する鋳をもつ黒鉛製坩堝容器に入れ、坩堝容器上部の鋳をスリット

をもつ Mo 製遮熱板にて支持し、第 1 報の Sn 凝縮筒を附して、全體を上部より懸吊する。第 1 圖は真空爐の全體圖である。是等の構造及び寸法は温度の均一性、最高最低温度、熔融合金の攪拌等を考慮して、10 回に亘る試作の後に決定した。

f. 分析装置の接続：一真空爐、水銀擴散ポンプ、水銀滴下ポンプ及び Orsat 装置の接続は一般のガス分析装置と同様である。



A. 視窓 H. 排氣管  
B. 試料室 I. 絶縁碍子  
C. 冷却水管 J. 坩堝容器  
D. 試料誘導管 K. 黒鉛坩堝  
E. 透明石英容器 L. 坩堝台  
F. 遮熱板 M. Mo 遮熱板  
G. Sn 凝縮筒 N. 高周波コイル  
第 1 圖 分別真空熔融装置

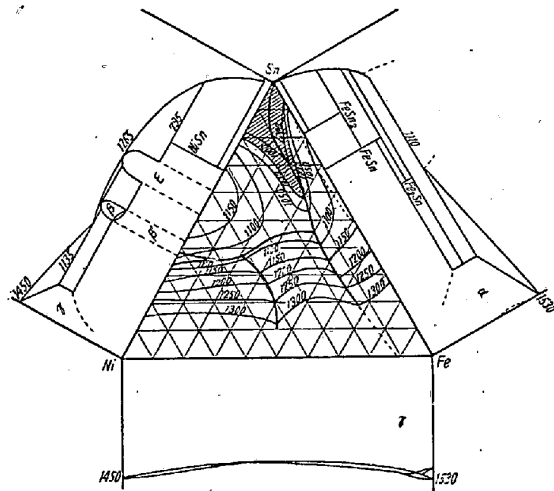
## III. 分析操作に就て

### (3) 融 劑

クマン爐にて加熱した  $Al_2O_3$  質坩堝中に、電解鐵、純 Sn, Mond Ni を熔融し、熱分析に依り Fe-Ni-Sn 系の熔融點を求めた。Fe-Sn 系及び Ni-Sn 系は P. Schafmeister 及び R. Ergang<sup>6)</sup> に倣つて B. Hansen より採つた。第 2 圖はその結果である。

Fe-Ni 系に於ける包晶反應は途中で共晶反應に變り Ni 約 10% の線に沿うて Sn 側に向つて進み、Fe 30% 以下 Ni 約 10% Sn 殘部の組成が融剤として適當な 1040°C 以下の熔融温度を與えている。試料を 1000°C にて熔融する事を目標に Fe=20% Sn=70%, Ni=10% の組成を標準として、Sn : Ni = 70 : 10 の母合金を作つて分析に供した。

Sn-Ni 母合金の脱氣は 1300°C 以下が適當である。



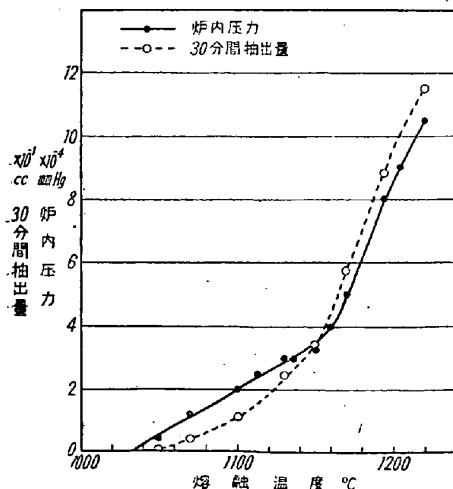
第2圖 Fe-Ni-Sn 系の融點  
(斜線部分は 1030° 以下の融點の組成)

温度が 1300°C を越すと Sn の蒸発が激しくなる。実際には約 50g の融剤を 1150°C 附近にて約 1hr 排気すれば十分である。

(4) 分析温度

L. Reeve は FeO の分別温度として 1080°C, MnO に對し 1180°C, SiO<sub>2</sub> に對し 1320°C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に對し, 1550°C を提唱している。然し MnO は 1080°C に於て若干還元されるから, MnO の還元速度の充分小さい範圍を検討した。

試料は電解 Mn より濕式に依り精製した純蓚酸 Mn を, H<sub>2</sub> 氣流中にて 1000°C 2hr 加熱して得た綠色微粉狀 MnO を試料とした。是をカプセルに入れ, 融剤中に投入する。温度を 1020°C~1200°C迄 8段階とし, 一定温度に 30min 宛保持して, その間の CO 及び CO<sub>2</sub> の抽出量及び爐内壓力を測つた。之を圖示すると第3圖



第3圖 MnO の存在する爐内壓力及び各温度 30 分間 CO+2CO<sub>2</sub>抽出量

の如くである。即ち坩堝温度が 1050°C に達すると, MnO の還元が僅少乍ら認め得る様になる。又 1150°C 附近から還元速度は急に増加する。

依て MnO の還元を實質的に抑制する温度は 1050°C 以下であり, 試料の熔融は 1040°C 以下で行うのが望ましい。

(5) 鋼中の free FeO が完全に抽出される證明

a. 純粹の酸化物の還元試験

Kahlbaum 製の純 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Sn カプセルに入れ 1000°C~1040°C に於て Fe-Ni-Sn 融剤中に投じ還元試験を行つた。第1表はその結果の一部で, 最初は操作方法が悪くて還元率も低かつた。その原因の一つは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分解が急速で跳飛が甚しく, 融剤表面に浮遊する還元未了の酸化物を坩堝外に跳出す爲である。第1表 No.8 はこの點に留意して 93.4% の還元率を得たが未だ完全でない。

b. 電解鐵製純鐵試料の還元試験

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質坩堝中に高周波爐にて約 3kg の電解鐵を熔融し, 脱酸劑を加えずに角型鋼塊とし, 之を鍛伸して 10mmφ の丸棒を作る。之を標準試料とし, 炭素螺旋爐による全酸素量と, 本方式による FeO の分析値を比較した。第2表は試料の化學組成で, 温硝酸法に依る SiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> としての酸素量は全酸素量の 3% に相當する。試料中に Mn は根跡であるから MnO は存在せず残り 97% が FeO として存在する。温硝酸法による FeO が極めて低いのは温硝酸法自體の缺陷で問題とすべきでない。

試料中の酸素偏析は大きく, 鋼塊の頭部, 中部及び底部相當位置に依て異なるから, 夫々を相隣る位置より試料を削出して比較分析に供した。第3表はその結果で, かかる高酸素鋼の偏析の高い點を考慮すれば, 炭素螺旋爐による 1700°C の熔融に依て得た全酸素分析値と, 本方法による 1040°C 以下の熔融に依る FeO としての酸素値とはよく近接している。即ち Si 及び Mn を加えない鋼中の FeO は完全に定量されると認められる。

(6) 分析値の再現性

標準試料として前節の R 3110 及び第4表に組成を示す Armco 鐵及び rimmed 鋼を用いた。R 3110 は鋼塊の中央部相當位置より 3個の試料をとり, Armco 鐵は 50mm×60mm の壓延角材より第4圖の位置に試料を切出し, rimmed 鋼は 10mmφ の壓延材より 8mmφ の試料を削出した。

第5表に於て R 3110 の分析は融剤の一定量(80g)に對し試料の重量を変えた場合であるが, 3者よく一致し

第1表 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元試験

No.	試料 mg		分析条件		抽出結果		摘要
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	温度 °C	時間分	O抽出量 mg	抽出率%	
1	5.65	1.70	1050	75	0.612	36.0	融剤の流動性悪し
			1240	30	0.047	2.4	
			1350	30	0.015	0.9	
2	4.33	1.31	1050	30	0.789	60.2	
			1350	20	0.253	19.3	
3	9.40	2.82	1050	40	1.85	65.6	
			1200	20	0.08	2.8	
			1380	30	0.02	0.7	
4	6.389	1.920	1600	30	0.14	0.5	
			1030	50	1.548	80.6	
			1030	85	2.61	73.2	
5	11.84	3.56	1000	60	2.70	75.0	
6	12.027	3.60	1000	40	4.156	76.9	
7	18.033	5.41	1000	70	2.281	93.4	
8	8.13	2.44	1050	70	2.281	93.4	還元當初の跳飛を防止する
			1230	25	0.006	0.2	
			1450	30	0.00	0.0	
			1650	30	0.050	2.0	

第2表 標準試料の化学組成 (%)

鋼番	C	Si	Mn	P	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R.3110	0.03	0.006	tr	0.007	0.017	0.0023	0.0020

温硝酸法による FeO=0.0016%

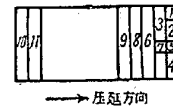
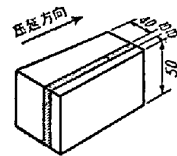
第3表 標準試料の全酸素と FeO としての酸素の比較分析

試料	重量	種別	温度 °C	抽出時間分	O%
鋼塊頭部	3.872	全O	1700	30	0.0788
	4.903	FeO分別	1040	45	0.0743
同 中部	4.104	全O	1700	30	0.0621
	5.886	FeO分別	1030	80	0.0631
同 底部	5.961	全O	1700	30	0.0587
	9.754	FeO分別	1040	60	0.0597

第4表 標準試料の化学組成 (%)

試料	C	Si	Mn	P	S	全O	N
Armco 鐵	0.05	0.03	0.08	0.003	0.015	0.0343	0.0028
Rimmed 鋼	0.097	0.02	0.32	0.029	0.05	0.0154	0.0032

た分析値を與えている。Armco 鐵に就ては融剤を 45g として 1~3 及び 4~6 を夫々同一の融剤中に引続き分析した。第1回に投入した試料(1,4)の分析値の低いのは、酸素の低い周縁部より切出した試料の爲である。試料7はこれを再確認する爲試料5に隣る位置より切出した 1.098g を 45g の融剤中にて熔融し(1及び4と略同一条件)試料7に近似の分析値を得た。試料8と9 10 と 11 とは夫々相隣る試料である。分析値がこれ程



第4圖 Armco 鐵試料切出位置

一致したのは恐らく偶然であるが、本分析値のよき再現性を示すものである。Rimmed 鋼の2個の試料もよく一致した値を示し、全Oに對し FeO としての酸素は 75.3% を占めている。

IV. FeO の分別定量法の適用範圍

(7) Mn の影響

試料に Mn を含むときの Mn の影響をみる爲に Armco 鐵の周縁部より採つた試料を標準とし、融剤 61.8g 中に電解 Mn を投入し、融剤中の Mn 濃度を 0.069~0.154% として標準試料の FeO 分析値に及ぼす影響を調べた。第6表はその結果で、試料の分析値は Mn を添加しない場合(0.025%)に比し稍低く表われたが、融剤中の Mn 量の増加と共に分析値が低下する傾向は認められない。

第5表 No.4 は前節の Rimmed 鋼を融剤中に添加して、融剤中の Mn を 0.044% として Armco 鐵を分析した場合で、Rimmed 鋼を添加しないとき(0.035%)と分析値が略一致している。

第5表 分析値の再現性に関する実験

試料	位置	重量 g	温度 °C	抽出時間 分	爐内壓力 mm Hg	N.T.P CO+2CO <sub>2</sub> cc	O%
R3110	中央部 //	4.694	1040	80	—	4.61	0.0700
		8.315	1030	60	1×10 <sup>-4</sup>	8.17	0.0702
		19.513	1030	105	1×10 <sup>-4</sup>	19.38	0.0707
Armco 鋼	1	0.7324	1020	20	5×10 <sup>-5</sup>	0.262	0.0256
	2	4.715	1040	60	1×10 <sup>-4</sup>	2.00	0.0303
	3	4.570	1040	60	1×10 <sup>-4</sup>	2.01	0.0314
	4	4.838	1010	60	1×10 <sup>-4</sup>	1.88	0.0278
	5	0.8658	1040	50	1×10 <sup>-4</sup>	0.474	0.0391
	6	9.821	1040	60	8×10 <sup>-5</sup>	4.175	0.0303
	7	1.098	1030	40	7×10 <sup>-5</sup>	0.589	0.0382
	8	7.648	1050	42	3×10 <sup>-4</sup>	3.38	0.0316
	9	10.151	1015	50	2×10 <sup>-4</sup>	4.49	0.0316
	10	10.416	1030	50	1×10 <sup>-4</sup>	4.84	0.0331
	11	12.066	1010	50	2×10 <sup>-4</sup>	5.58	0.0331
Rimmed 鋼	中心部 //	3.830	1015	50	2×10 <sup>-4</sup>	0.62 <sub>9</sub>	0.0117
		5.781	1018	45	2×10 <sup>-4</sup>	0.94 <sub>3</sub>	0.0116

第6表 FeOの分別定量に及ぼす Mn の影響

No.	融剤中 Mn%	試料重量 g	温度 °C	抽出時間 分	N.T.P CO+2CO <sub>2</sub> cc	O%
1	0.069	1.1058	1020	30	0.31	0.0201
2	0.106	0.8272	1010	25	0.24	0.0209
3	0.154	0.9257	1020	30	0.31	0.0242
4	0.044	1.1110	1010	30	0.54	0.0346

第7表 FeO の分別定量に及ぼす Si の影響

No.	融剤中 Si%	試料重量 g	温度 °C	抽出時間 分	N.T.P CO+2CO <sub>2</sub> cc	O%
1	0	1.187	1030	40	0.62	0.0366
2	0.0088	1.374	1050	40	0.02	0.0010
3	0.0276	1.270	1030	30	0	0
4	0.0053	1.172	1060	30	0.02	0.0012
5	0	0.965	1020	30	0.36	0.026 <sub>6</sub>
6	0.0076	1.093	1030	30	0.00	0
7	0.0075	1.142	1200	30	0.16	0.010

## (8) Si の影響

壓延方向に切出した Armco 鉄を標準とし、融剤中の Si を 0~0.0276% に變化せしめて Si の影響を調べた。第7表 No.1~No.3 はその結果を示し、0.0088% の Si の添加に依て分析が致命的影響を受ける事が認められる。No.4 は融剤に Ni を加えない従来の研究者の行つた方法と同様に実験した。やはり融剤中の Si が 0.0058% に於て Armco 鉄中の FeO 分析値は決定的に減少する。同 No.5~No.7 は FeO としての酸素 0.0266% を含む Armco 鉄の分析に際して、電解鉄に Si を添加して製した Si 0.40% を含む鎮靜鋼を融剤中に投じ、融剤中の Si を 0.0076% 及び 0.0075% とした場合の分析結果で、Armco 鉄中の FeO は 1030°C に於て全

第8表 鎮靜鋼の分別定量結果 (%)

試料	C	Si	Mn	P	S	全O	FeOとしてのO
鎮靜鋼	0.14	0.31	0.42	0.021	0.031	0.0042	0.00036 0.00037

く抽出されず、1200°C に於て 0.010% が抽出されるに過ぎない。

## (9) 鎮靜鋼に對する FeO の分別定量

前節の実験により Si を含む鎮靜鋼に對しては、實際に含有すべき FeO より遙かに低い分析値を得ることが豫想される。然し融剤中に鎮靜鋼試料が熔融する初期には若干の CO 及び CO<sub>2</sub> を發生する。第8表は之を分析した結果で、FeO の値は鹽素法或は沃素法に依る分析

値と Order に於て一致しているが、上記理由に依り鎮静鋼中の FeO の一小部分が抽出されるに過ぎない。

## V. 結 論

1. 分別真空熔融法に依り鋼中の FeO を定量する条件を検討した。
2. 之が爲には FeO と MnO を分別する爲試料の熔融温度を 1040°C 以下とする必要がある。
3. 鋼試料を 1040°C 以下に熔融すべき融剤として、Fe-Ni-Sn 系合金の融點を求め、Sn : Ni = 70 : 10 の組成を適當と認め、之に Fe 約 30% 以下を熔融して目的を達し得る。
4. 装置は高周波加熱式真空爐を適當とし、熔融合金の攪拌作用、温度調節範圍を考慮すべきである。
5. かゝる装置と方法に依て非鎮静鋼中の FeO を分別定量することが出来る。
6. Si を含む鎮静鋼中の FeO を分別定量することは不可能である。

本研究は當社前社長故渡邊三郎博士の御指導と、村上武次郎博士の御懇篤なる御指導の下に遂行された。茲に深甚の謝意を表し奉る。實驗は森俊雄君の助力に負うもので併せて謝意を表する次第である。

(昭和 27 年 3 月寄稿)

## 文 献

- 1) L. Reeve: A.I.M.E. Iron and Steel Div. 113 (1934) 90
- 2) S. L. Hoyt and M. A. Scheil: A.I.M.E. Iron and Steel Div. 125 (1937) 313
- 3) G. Motok: Stahl und Eisen, 57 (1937) 157
- 4) T. Swinden, W. W. Stevenson and G. E. Speight: 8th Report of Het. St. Ingot (1939) 63
- 5) 矢嶋忠和: 鐵と鋼, 24 (昭 13) 947
- 6) P. Schafmeister ü. R. Ergang: Arch. Eisenhüttenwesen 13 (1939) 95

## アナリスコープによる鐵鋼中珪素の直視迅速分析法

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

池上卓穂\*・武井格道\*\*・三上辰男\*\*

### THE VISUAL METHOD OF THE RAPID SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF SILICON IN IRON AND STEEL WITH THE AID OF ANALYSOPE

*Takuho Ikegami, Dr. Sci., Tadamichi Takei, Tatsuo Mikami*

#### Synopsis:

The visual spectroscopic method was employed for the rapid determination of silicon in pig iron while tapping. The red line pair Fe 6400 Å/Si 6347 Å with spark excitation was observed with the partly reformed "Analysope" (Japanese spectroscope of steele-scope-type).

Testing was made with about more than one hundred samples taken from blast furnaces, and the result thereof showed that the rapidity was enough satisfactory but the sensitivity and the accuracy were somewhat inferior to those of chemical analysis. The method was also found to be applicable to steel samples. Further improvement of the apparatus was desired in conclusion.

## I. 緒 言

鐵鋼の迅速分析法は近年非常な發達をとげているが、精練現場の要求もそれに應じてますます高度なものになって來ている。最近現場から熔鐵爐の出銑時に試料を

取して、出銑の終らぬうちに珪素の分析値を出して欲しい旨の相談を受けたので、それに適する方法として直視

\* 八幡製鐵所技術研究所理博

\*\* 同 技術研究所