

2. 砂疵の大部分は非金属介在物でしかも鋼中に存在する非金属介在物の一部が表われるに過ぎない。更にその表われる介在物と表われない介在物は形態上区別出来ない。

この二点を総括して考えると微細な砂疵については検査結果から判断出来ることは材料内の比較的大きい介在物の存在を或る程度の範囲の確率で推定出来るに過ぎないと云うことである。講演においては以上の記述の内容をより詳しいデータを示して説明する考である。

(116) クリンガー・コッホ法による鋼中非金属介在物の定量方法の研究 (I)

(普通鋼の酸化介在物について)

Research on the Determination of Non-Metallic Inclusions in Steel by P. Klinger & W. Koch's Method (I)

(Oxide Inclusions in Plain Carbon Steel)

T. Tamoue et alii,

住友金属工業, 鋼管製造所

理博 細田 薫・桐野利定・○田上豊助・東出秀雄

I. 緒 言

鋼中に介在する非金属介在物の多寡が鋼の材質の良否に影響することは周知の事実である。当所においても近年各種特殊鋼の製造に対処して非金属介在物の少い鋼を造るための基礎として非金属介在物の正確な定量法の確立が強く要望せられてきた。

鋼中酸化介在物の定量法としては酸溶解法, 塩素法, 沃度法, 電解法, 分別真空熔融法等従来広く研究せられて来たが, 広い鋼種に亘り全酸化介在物を抽出定量し得る分析法は未だ確立を見ていない。

近年 P. Klinger & Koch によつて創始せられた電解抽出-塩素処理-真空昇華法¹⁾による酸化物の定量法がドイツにおいては各種の冶金, 金相学的研究に利用されており, その定量法は原理的にも他の定量法に比し優れた面も多々考えられたので電解装置一式をドイツより輸入して定量法の検討を行つた。

II. 電 解 装 置

電解装置の概要を Fig. 1 に示す。電解室は寒天を附着させた耐火物製の隔壁を隔てて硝子製の陽極室と陰極

Table 1. Examples of analytical results.

Samples			Inclusion %					
Mark	Composition		Total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃
O4	C	0.04	0.0598	0.0338	0.0014	0.0016	0.0186	tr.
	Si	0.16						
	Mn	0.48	0.0643	0.0368	0.0015	0.0006	0.0211	0.0001
HCB	C	0.12	0.0148	0.0039	0.0090	0.0002	0.0004	tr.
	Si	0.27						
	Mn	0.49	0.0139	0.0037	0.0093	0.0002	0.0004	0.0005
K6	C	0.04	0.0543	0.0263	0.0202	0.0008	0.0011	0.0002
	Si	0.93						
	Mn	0.19	0.0486	0.0268	0.0143	0.0010	0.0012	0.0002
O6	C	0.05	0.0316	0.0225	0.0029	0.0005	0.0027	0.0002
	Si	0.69						
	Mn	0.74	0.0335	0.0236	0.0041	0.0007	0.0031	0.0001
K5	C	0.53	0.0140	0.0047	0.0047	0.0018	0.0001	0.0002
	Si	0.31						
	Mn	0.50	0.0143	0.0040	0.0041	0.0025	tr.	0.0010
C6	C	0.04	0.0279	0.0246	0.0018	0.0001	0.0023	tr.
	Si	0.44						
	Mn	0.78	0.0278	0.0261	0.0034	0.0003	0.0028	0.0003
L4	C	0.05	0.0300	0.0120	0.0155	0.0025	0.0019	0.0011
	Si	1.89						
	Mn	0.17	0.0329	0.0114	0.0185	0.0003	tr.	0.0002

Table 2. Comparisons of analytical results by Klinger and Koch's method with those by iodine method.

Samples			Analytical method	Inclusion %					O ₂ % vacuum fusion
Mark	Composition			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	O ₂ calculated	
A3	C	0.04	K.K. method	0.0175	0.0017	0.0003	0.0003	0.010	0.013
	Si	0.46	Jodine method	0.0148	0.0040	0.0016	0.0150	0.013	
B3	C	0.04	K.K. method	0.0187	0.0019	0.0003	0.0008	0.011	0.018
	Si	0.64	Jodine method	0.0192	0.0018	0.0008	0.0284	0.017	
B6	C	0.04	K.K. method	0.0183	0.0038	0.0004	0.0004	0.012	0.012
	Si	0.40	Jodine method	0.0164	0.0040	0.0008	0.0110	0.013	

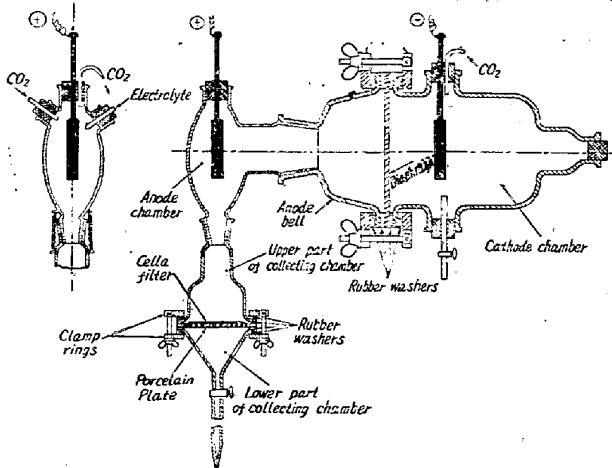


Fig. 1. Electrolyzation apparatus for isolation of inclusions in steel.

室より成つており、試料を陽極とし純鉄棒を陰極として設置し、陽極の試料は一日一回転時計仕掛で回転するようになっている。陽極室には絶えず上部より一定流量の電解液が自動的に補給され下部の filter を通つて排出され、所定の pH の下で電解は行われる。電解液面上の試料の露出部の酸化を防止するため、両極室内の電解液上部の空間には CO₂ ガスを通ず。電解残渣を捕集する filter は cella filter と称する特殊なゴム質のもので容易に残渣の分離が出来、数回の使用に耐えるものである。電流は一般には直流を使用するが不働態化するクロム鋼等の試料を電解する場合には波形および周波数を任意に変え得る pole inverter を用いて梯形波電流を使用する。

III. 塩化処理-真空昇華装置

電解による抽出残渣より炭化物、硫化物、窒化物を分離し酸化物を抽出する装置である。本法は電解残渣のみを塩化させる点と低温度において塩化を、高温の真空中

で昇華を行わしめ、塩化と昇華を別々の温度で分離して実施出来る点が一般の塩素法よりも優れた利点であると言われている。P. Klinger & W. Koch の装置では塩素の精製、捕集等に液体窒素を使用しているが筆者等はそれを使用しない Fig. 2 に示す装置を試作した。塩素、窒素、水素の清浄装置、加熱炉、排気装置等より成る。

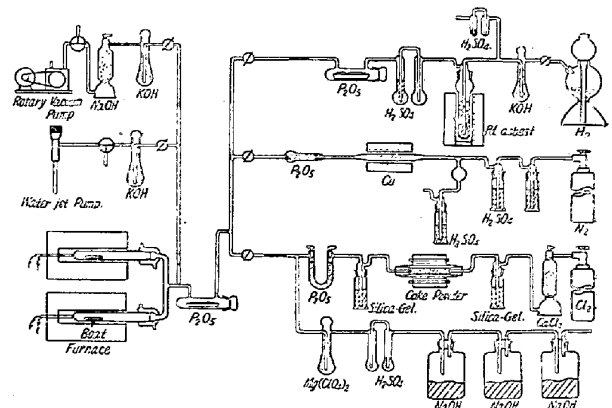


Fig. 2. Apparatus for isolation of oxide inclusions.

電解残渣をボートに入れて石英管内に挿入し、排気乾燥後 Cl₂ を導入して所定の温度で塩化させ、排気後 N₂ を導入して再び排気し、昇華温度に上げて塩化物の昇華を行わせる。N₂ は Cl₂ の排気を充分行うため、H₂ は高クロム鋼等の場合に残渣を活性化するために導入するものである。

IV. 普通鋼試料の分析結果

数種の試料について下記の条件で分析を行った。

- (1) 電解液……クエン酸ソーダ 500g, 臭化カリ 120g, 沃化カリ 60g を蒸留水に溶解し全量を 10l としたもの。
- (2) 電解液流量……600cc/h.
- (3) 電流密度……0.02 A/cm².
- (4) 電解時間……20h.
- (5) 電解重量……20g.
- (6) 塩化温度……200°C.
- (7) 塩化時間……

……1h. (8) 昇華温度……800°C. (9) 昇華時間……1h.

定量結果は Table 1 に示す通りである。各試料共再現性は良好であることが認められた。

沃度法により分析した定量値との比較並に各酸化物の定量値より計算した全酸素量を真空熔融法によつて分析した酸素量と比較した結果を Table 2 に示す。沃度法による定量は前川、海老原両氏の方法³⁾によつて実施したものである。表に見られる如く沃度法と比較した場合は MnO₂ が著しく低い。又全酸素量も A3, B3 の試料については真空熔融法による定量値よりも低かつた。

V. 考察並びに結言

P. Klinger & W. Koch もリムド鋼、セミキルド鋼および一部のキルド鋼については、定量値より計算した酸素量が真空熔融法の定量値よりも低いことを報告²⁾しており、その差はフェライト中に溶解している酸素によることを指摘している。しかしながら Table 2 に見られるように沃度法の定量値より計算した酸素量は真空熔融法の値によく一致しており、その差が電解あるいは塩化操作により最も逃げ易い MnO による点を考えれば、P. Klinger & W. Koch の定量法についてもなお検討すべき余地があるものと考えられる。電解液の組成、流量、電流密度、塩化の温度、時間、昇華の温度、時間等についてその影響を試験すると共に、フェライト中の溶解酸素量について金相学的な面より試験を行つている。

参 考 文 献

- 1) P. Klinger & W. Koch: Stahl u. Eisen 68 (1948) S. 321
- 2) F. Klinger & W. Koch: Beiträge zur Metallkundlichen Analyse 1949.
- 3) 前川, 海老原: 学振 19 委 4168

(117) 比濁による熔鋼中の酸素迅速定量について

Rapid Determination of Oxygen in Molten Steel by Nephelometric Method.

A. Kawano, et alius.

日本鋼管 ○川野 稔・藤本一郎

I. 緒 言

製鋼操業における熔鋼酸素のコントロールは極めて重要な意義を持つ事は周知の事柄であるが、刻々に変化する酸素量を数分にて把握し、操業管理上の指針を与える

事の出来る分析法は現在のところ比濁法以外は見当らない。著者の一人は比濁度測定上の諸事項につき検討を行い、約5分間で熔鋼酸素の定量が出来る比濁法の確立を見、優れた精度を有する事を立証したのであるが、炉前における試料採取方法の如何によりその信頼性に多少の疑義があつた。そこで今回は主として平炉熔鋼を対称として各種試料採取法を検討し、精度、よく充分信頼出来る炉前分析が可能となつたので経過の概要を報告する。

II. 決定した試料採取並びに分析操作

(1) 試料採取

熔鋼 1kg を炉内スラグ下約 10cm の位置から汲取る。汲取られた熔鋼の一部を表面を覆っているスラグの一部と共に注入口から床上に流出させ、最早スラグの混入する恐れがなくなつてから、その湯道を通して予めφ1mm の Al 線約 1% を入れた鑄型に注入する。2~3 秒後、鑄型より取出し、水冷し底部より 1/3 の箇所を穿孔し供試料とする。

(2) 分析操作

削粉 1g を 200cc ビーカーに採取し、硝酸 (1+1)30 cc にて溶解する。溶解完了後飽和過マンガン酸カリウム溶液を滴下して炭化物を分解、生じた二酸化マンガンを亜硝酸ナトリウム溶液 (10%) を滴下分解して熱源より下ろす。50cc メスフラスコに洗い移し、水で標線を合せふりまぜる。この全容をφ40 mm 試験管型液槽に移し直ちに Al₂O₃ による濁度を測定し、予め同様操作により作成した検量線により酸素量を算出する。分析所要時間は 4~5 分である。

III. 実験経過

熔鋼中のガスおよび非金属介在物定量法の為の試料採取法は多くの困難な問題を包含している。その為多くの研究者により各種の試料採取法が発表されている。然しながら本法の如く迅速定量用試料採取としてはスプーン汲取り一鑄型注入法が最も簡便であるのでこの方法を中心に検討した。猶基準酸素値として稀硫酸溶解一オキシン比検討した。なお基準酸素値として稀硫酸溶解一オキシン比色法を採用し、補助的に学振法を行つた。

(1) スプーン内脱酸一鑄型注入法の検討

熔鋼酸素分析法として広く我が国で行われている学振法の試験採取操作に準じて試料採取を行い、比濁法に相当であるか否かを検討した。結果は初期の目的を達するものではなかつた。即ち精錬の初、中期においてはオキシンの比色法と比較的一致した値を得たが精錬後期において極端に低値を示すと共にバラツキが大きかつた。その上 [C] と [O] との関係においてはオキシン比色法、