

……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 MnO 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 $\phi 1\text{mm}$ 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 $\phi 40\text{mm}$ 試験管型液槽に移し直ちに Al_2O_3 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、

学振法、共に Larsen の実測値と距りがあつた。原因としてはスプーン中に浮上するスラグ、スプーン内壁のスラグ、および空気酸化によるものと判明した。又その為の偏析が顕著であつた。

(2) 鑄型内脱酸法の検討

前述の様にスプーン内脱酸法では試料採取の標準化が出来ない事と、スラグおよび空気酸化の影響で安定試料の採取が困難であつた。そこで次に鑄型内脱酸法を試みた。

A: 鑄型の選定にあつては円筒型、角錐型、徳利型の数種を作成し検討の結果角錐型を採用した。

B: Al の太さ、形状、については均一に反応を充分ならしめる為に $\phi 1\text{mm}$ のものを 20mm 螺旋状にして使用した。

C: Al の使用量は一般的には 0.5~1.0% となつてゐるので、それぞれについて検討、1% と決定した。

D: 試料内偏析は認められなかつた。

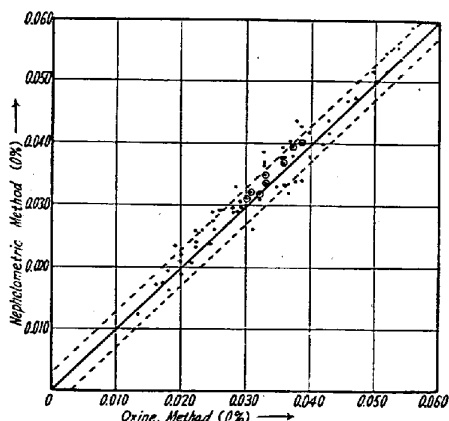


Fig. 1. Comparison of analytical values of oxygen in molten steel obtained by applying nephelometric method and oxine method.

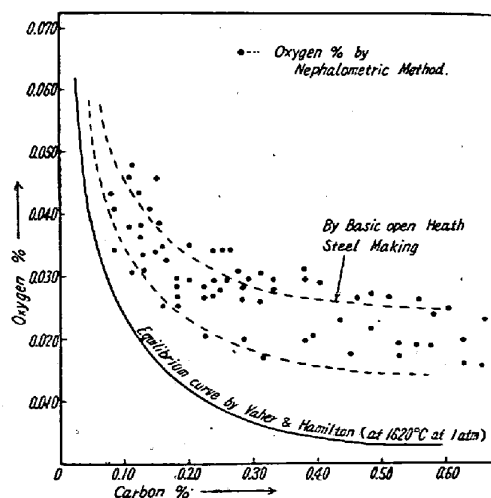


Fig. 2. Relation between carbon and oxygen in molten steel.

E: 比濁定量値の信頼度については次の如く行つた。即ち熔鋼酸素域 0.016~0.060% の試料 17 種を採取、オキシソ比色法により酸素定量値を求め基準となし、検量線を求め、85 種の試料を比濁定量し比較した。結果を Fig. 1 で示す。

F: [C] と [O] との関係についてはスプーン内脱酸法より遙かに Larsen の実測値に近接しており、前述の信頼度と併せ考えると操作上の資料として十分信頼出来るものと思う。(Fig. 2 参照)

G: Al_2O_3 の粒度について調査したが 3μ 程度で、スプーン内脱酸、鑄型内脱酸の粒度差は顕微鏡では調査出来なかつた。

IV. 結 言

比濁による平炉熔鋼中の酸素迅速定量法のため、各種の試料採取法について検討した事項を要約すれば次の如くである。

(1) 学振法として定められているスプーン内脱酸法ではスラグ、および空気酸化の影響大きく、作業標準の実施が困難であつた。その為測定値のバラツキが大きく、且つ [C] と [O] との関係が認められなかつた。

(2) 鑄型内脱酸法については鑄型、Al 線の太さ、形状および使用量等を検討し、簡易迅速な比濁法に適した試料採取法を確立した。

(3) 決定した鑄型脱酸法により試料採取し、これについて比濁法で定量した値は十分信頼性がある事を確めた。又熔落ちから Mn 前に至る時期の [C] と [O] との関係を求めたところ Larsen の実測値とよく一致した結果が得られた。

(4) 比濁測定時の Al_2O_3 の粒度をスプーン内、鑄型内脱酸試料について比較すると、チンダル光の測定結果からは前者が粗く、後者は細かいと推測されたが顕微鏡による調査では明らかでなかつた。又比濁法における Al_2O_3 粒度の調査は試料地金について行つては無意味である事を指摘した。

(118) 鉄鋼中のヒ素定量方法

Determination of Arsenic in Iron and Steel.

S. Wakamatsu

東都製鋼 若松茂雄

I. 結 言

鉄鋼中の As 定量には SnCl_2 還元法が JIS にも採用されており、操作も簡易で便利である。しかたが一般にも標準法として広く利用されている。しかしこの方