

Ca の影響が全然なく Mg を定量することができる。従来の方法のように一旦生成した  $Mg(OH)_2$  をアルカリ性溶液中で溶解するという困難な操作も必要がない。これらのために Table 1 のごとき良好な結果が得られたものと考えられる。

### 3. 分析例

$Fe_2O_3$  その他の分析例は省略するが、本法によつて実際試料中の CaO および MgO を定量した結果を Table 2 に示す。いずれも満足すべき結果が得られた。

## V. 結 言

周知のようにキレート滴定法は水の硬度測定に端を発したもので、それ以来 Ca および Mg の滴定についての報告は実はおびただしい数に上り、石灰石、苦灰石などに応用された例も枚挙にいとまないほどである。しかし、いずれの場合も Ca と Mg の分別定量には、試料を別にとるとか、途中で分離するとかして、別個に定量する手順を要する方法が採られている。これは前述のように Ca と Mg の連続定量にはいろいろな難点があるためと思われる。著者はこの研究において従来の方法の欠点を除去した新しい連続定量法を案出し、これを石灰石中の CaO および MgO の定量に応用し、Table 2 に示したごとき良好な結果を得ることができた。操作は簡易であり、終点の判別も容易であつた。

## 文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 45 (1959), 717
- 2) K. L. CHENG, R. H. BRAY: Soil Science, 72 (1951), 449
- 3) P. F. LOTT, K. L. CHENG: Chemist-Analyst, 46 (1957), 30

## (43) 真空溶融法によるステンレス鋼中の酸素定量について

東京大学工学部 小鹿原 猪 一  
日新製鋼技術部 関 本 和 郎  
徳山工場 松 本 博 人

### On the Determination of Oxygen in Stainless Steels by Vacuum-Fusion Method.

Ichi OGAHARA, Waro SEKIMOTO  
and Hiroto MATSUMOTO.

## I. 緒 言

真空溶融法にて鋼中の酸素を定量する場合、鋼に含まれる特殊成分、とくに Mn, Al および Si が酸素定量値に影響をおよぼすことは、すでに多くの研究が報告され、その原因もある程度解明されている。われわれはステンレス鋼中の酸素を定量する目的で、Cr, Ni および Mn の影響について検討し、Mn の影響が顕著であることを確かめるとともに、いろいろの金属浴を用いて、その影響を除く方法を研究した。その結果 Pt または Sn を浴として用いることにより Mn の影響を防止し得た。

## II. 実 験

### 1. 分析装置

使用した分析装置は、東大試作定容測圧式真空溶融法金属中ガス分析装置<sup>1)</sup>である。

### 2. 試 料

試料は熱間圧延板および真空溶解鑄込鋼塊から採取した。供試材の成分を Table 1 に示す。

### 3. 実験条件

実験条件は、黒鉛ルツボ脱ガス温度約 2300°C, ガス抽出温度約 1850°C, ガス捕集時間 1~2mn (浴を用いぬ場合) または 1~3mn (浴を用いる場合) である

4. 浴を用いない分析方法と Pt を浴に使用した分析方法との酸素定量値の比較。

Pt を浴に用いるのに、分析試料投下前に予め浴に用

Table 1. Chemical composition of specimens.

Sample No.	Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mo	Ni	Cr
1	Carbon steel	0.10	0.01	0.35	0.015	0.028	0.11	—	—	—
2	High carbon steel	0.68	0.23	0.34	0.007	0.014	0.19	—	—	—
3	Ni-Cr steel	0.14	0.23	0.47	0.012	0.008	0.13	—	2.31	0.45
4	Cr-Mo steel	0.12	0.22	0.79	0.014	0.013	0.16	0.21	—	1.11
5	Mn-steel	0.15	0.32	1.02	0.009	0.009	0.19	—	—	—
6	13Cr-stainless steel	0.07	0.27	0.65	0.021	0.012	0.11	—	0.23	13.62
7	18Cr-stainless steel	0.08	0.30	0.50	0.023	0.016	0.11	—	0.27	17.78
8	18Cr-8Ni stainless steel	0.06	0.76	1.35	0.020	0.011	0.14	—	9.17	19.48
*9	18Cr-14Ni-2Mo stainless steel	0.02	tr.	0.30	—	—	0.06	2.34	14.32	17.77

\* Vacuum melting ingot.

Table 2. Comparison of gas determination values by vacuum fusion and vacuum fusion with a platinum bath.

Sample	Analysis by vacuum fusion (wt%)			Analysis by vacuum fusion with a platinum bath (wt%)			Nitrogen analysis by Kjeldahl's method (wt%)
	Oxygen	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen	Hydrogen	Nitrogen	
No.1 Carbon steel	0.019 <sub>9</sub>	0.00003 <sub>6</sub>	0.004 <sub>1</sub>	0.020 <sub>1</sub>	0.00004 <sub>3</sub>	0.004 <sub>4</sub>	0.004 <sub>6</sub>
No.4 Cr-Mo steel	0.005 <sub>4</sub>	0.00004 <sub>3</sub>	0.007 <sub>2</sub>	0.005 <sub>7</sub>	0.00005 <sub>8</sub>	0.008 <sub>1</sub>	0.008 <sub>6</sub>
No.5 Mn-steel	0.002 <sub>1</sub>	0.00003 <sub>6</sub>	0.007 <sub>9</sub>	0.006 <sub>2</sub>	0.00005 <sub>1</sub>	0.009 <sub>1</sub>	0.009 <sub>4</sub>
No.7 18Cr-stainless steel	0.013 <sub>6</sub>	0.00006 <sub>1</sub>	0.033 <sub>8</sub>	0.014 <sub>5</sub>	0.00016 <sub>3</sub>	0.034 <sub>3</sub>	0.035 <sub>1</sub>
No.8 18Cr-8Ni stainless steel	0.003 <sub>8</sub>	0.00008 <sub>6</sub>	0.028 <sub>0</sub>	0.011 <sub>0</sub>	0.00011 <sub>0</sub>	0.030 <sub>4</sub>	0.029 <sub>7</sub>

Table 3. Comparison of values of oxygen and hydrogen determination by vacuum fusion and vacuum fusion with an iron bath.

Sample	Analysis by vacuum fusion (wt%)		Analysis by vacuum fusion with an iron bath (wt%)	
	Oxygen	Hydrogen	Oxygen	Hydrogen
No. 1 Carbon steel	0.021 <sub>0</sub>	0.00003 <sub>1</sub>	0.021 <sub>4</sub>	0.00003 <sub>1</sub>
No. 2 High carbon steel	0.005 <sub>1</sub>	0.00005 <sub>6</sub>	0.005 <sub>3</sub>	0.00004 <sub>5</sub>
No. 3 Ni-Cr steel	0.004 <sub>4</sub>	0.00004 <sub>9</sub>	0.004 <sub>3</sub>	0.00003 <sub>9</sub>
No. 4 Cr-Mo steel	0.005 <sub>1</sub>	0.00004 <sub>2</sub>	0.005 <sub>4</sub>	0.00003 <sub>7</sub>
No. 5 Mn steel	0.001 <sub>9</sub>	0.00003 <sub>4</sub>	0.004 <sub>7</sub>	0.00003 <sub>1</sub>
No. 6 13Cr stainless steel	0.017 <sub>0</sub>	0.00004 <sub>7</sub>	0.017 <sub>6</sub>	0.00004 <sub>5</sub>
No. 7 18Cr stainless steel	0.014 <sub>5</sub>	0.00005 <sub>2</sub>	0.014 <sub>6</sub>	0.00003 <sub>1</sub>
No. 8 18Cr-8Ni stainless steel	0.003 <sub>5</sub>	0.00009 <sub>1</sub>	0.007 <sub>2</sub>	0.00005 <sub>9</sub>
No. 9 18Cr-14Ni-2Mo stainless steel	0.002 <sub>2</sub>	0.00001 <sub>2</sub>	0.002 <sub>6</sub>	0.00005 <sub>6</sub>

Table 4. Comparison of values of oxygen and hydrogen determination by vacuum fusion and vacuum fusion with a nickel bath.

Sample	Analysis by vacuum fusion (wt%)		Analysis by vacuum fusion with a nickel bath (wt%)	
	Oxygen	Hydrogen	Oxygen	Hydrogen
No. 1 Carbon steel	0.019 <sub>7</sub>	0.00004 <sub>6</sub>	0.018 <sub>4</sub>	0.00003 <sub>8</sub>
No. 3 Ni-Cr steel	0.003 <sub>9</sub>	0.00004 <sub>3</sub>	0.004 <sub>1</sub>	0.00004 <sub>2</sub>
No. 5 Mn steel	0.002 <sub>0</sub>	0.00002 <sub>8</sub>	0.002 <sub>0</sub>	0.00004 <sub>3</sub>
No. 6 13Cr-stainless steel	0.016 <sub>5</sub>	0.00004 <sub>3</sub>	0.017 <sub>3</sub>	0.00004 <sub>5</sub>
No. 8 18Cr-8Ni stainless steel	0.003 <sub>7</sub>	0.00010 <sub>0</sub>	0.004 <sub>0</sub>	0.00012 <sub>3</sub>

Table 5. Comparison of values of oxygen and hydrogen determination by vacuum fusion with tin and platinum baths.

Sample	Analysis by vacuum fusion with a tin bath (wt%)		Analysis by vacuum fusion with a platinum bath (wt%)	
	Oxygen	Hydrogen	Oxygen	Hydrogen
No. 1 Carbon steel	0.019 <sub>6</sub>	0.00005 <sub>3</sub>	0.020 <sub>1</sub>	0.00004 <sub>3</sub>
No. 2 High-carbon steel	0.005 <sub>3</sub>	0.00004 <sub>9</sub>	0.005 <sub>7</sub>	0.00005 <sub>8</sub>
No. 5 Mn-steel	0.006 <sub>1</sub>	0.00004 <sub>1</sub>	0.006 <sub>2</sub>	0.00005 <sub>1</sub>
No. 6 13Cr stainless steel	0.018 <sub>8</sub>	0.00005 <sub>5</sub>	—	—
No. 7 18Cr stainless steel	0.015 <sub>5</sub>	0.00005 <sub>1</sub>	0.014 <sub>5</sub>	0.00016 <sub>3</sub>
No. 8 18Cr-8Ni stainless steel	0.010 <sub>6</sub>	0.00008 <sub>7</sub>	0.011 <sub>0</sub>	0.00011 <sub>0</sub>

いる Pt を投下して脱ガスする方法と、Pt と試料とを交互に投下する方法との 2 方法が考えられるが、後者を検討した結果、黒鉛ルツボ中の Pt と試料との重量割合 (Sample/Pt) が約 30% 程度までは満足すべき定量結果が得られた。浴を用いない真空溶融分析法<sup>5)</sup>と白金浴法とのガス定量値の比較結果を Table 2 に示す。

両方法の酸素定量値で差が見られたのは、Mn の比較的高い鋼のみで、白金浴法が高値を示し、Cr の高い鋼は差が見られなかつた。Mn の酸素定量値におよぼす影響は数多く報告<sup>6)~8)</sup>され、本実験の結果では影響する鋼の Mn 含有量は約 1% 以上で、HAMILTON<sup>9)</sup>の結果と大体一致している。

窒素定量値は、白金浴法が高値を与えたので、参考としてその値を kjeldahl 定量値と比較した所、Table 2 に示すごとく、普通鋼およびステンレス鋼はもちろん、試験に供した低合金鋼でも大体一致した値を示した。

白金浴法は、使用後の白金回収の点で今ただちに実用化が困難なので、つぎにほかの適当な浴を検討した。

#### 5. Fe を浴に用いて場合の酸素定量値の検討

鉄浴が Mn の影響を除くのに有効である<sup>10)</sup>との報告があるので、その使用法を検討し、鉄浴と試料とを交互に投下する分析法を選んだ。

鉄浴を用いた場合と用いない場合との酸素定量値の比較結果を Table 3 に示す。水素は参考値として示した。

Table 3 の酸素定量値で差があるのは、白金浴の場合と同様 Mn 約 1% 以上の鋼で、Cr および Ni の高い鋼は差がない。しかし鉄浴法の酸素定量値が白金浴法の値に比べて低値であることから、鉄浴は Mn の影響をのぞく傾向にはあるが充分でないように思われる。本実験で用いた鉄の Mn 含有量が 0.22% で比較的高いので、さらに Mn をほとんど含有しない鋼で鉄浴使用の可否を現在検討中である。

#### 6. Ni を浴に用いた場合の酸素定量値の検討

白金浴法と同じ分析法で Ni を浴に用いて酸素を定量し、浴を用いない定量値と比較した結果を Table 4 に示す。本実験では Table 4 に示すごとく Mn の影響を防止し得なかつた。

#### 7. Sn を浴に用いた場合の酸素定量値の検討

白金浴法と同じ検討を行なつて、黒鉛ルツボ中の Sn と試料との重量割合が約 60% 以下で満足すべき定量結果が得られたので、錫浴法と白金浴法との酸素定量値の比較を行なつた。結果を Table 5 に示す。水素は参考値として示した。

両方法は Table 5 に示すごとく大体一致した値を示したので、錫浴法は Mn の影響を防止し得ると考えられる。

### III. 結 言

真空溶融法によりステンレス鋼中の酸素を定量する場合、浴を用いない分析法では、Cr および Ni は酸素定量値に影響しないが、Mn は含有量約 1% 以上で影響をおよぼすことを確かめるとともに、Mn の影響を防止する金属浴を検討した結果、白金または錫浴法が有効であること、および Mn 含有量の低い鋼では、金属浴を使用してもしなくても酸素定量値は大体一致した値が得られる事を確認した。

### 文 献

- 1) 学振報告 19 委—5414
- 2) 学振報告 19 委—5685
- 3) 学振報告 19 委—5687
- 4) 小鹿原: 日本化学会編実験化学講座, 15 分析化学 (下) (1958) p. 350
- 5) 宗宮, 平野, 小鹿原, 関本: 日本化学会第13年会 (昭和35年4月) 7E92
- 6) G. THANHEISER, A. MÜLLER: Mitt. K. W. I. für Eisenforschung, 11 (1929), p. 87
- 7) H. A. SLOMAN: J. Iron & Steel Inst., Spec. Rep. (UK), 25 (1939), p. 49
- 8) 矢島: 鉄と鋼, 24 (1938), p. 947
- 9) N. HAMILTON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 113 (1934), p. 113
- 10) 的場, 万谷: 分析化学, 5 (1956), p. 176

## (44) 試作溶鋼酸素計の概要と二、三の応用について

(溶鋼酸素計に関する研究—I)

日本鋼管技術研究所

○中村 正十・土田 正治

Outline of Trially Manufactured Oxygenmeter and its Some Applications.

(Studies on the oxygenmeter for molten steel—I)

Masato NAKAMURA and Shoji TSUCHIDA

### I. 緒 言

精錬造塊中の溶鋼酸素をコントロールするために、これまでいろいろの酸素測定法の迅速化が試みられてきたが、いずれも作業管理を満足させるほどの迅速性や精度が得られなかつた。ここに従来の方法と異なる原理に立つ“溶鋼酸素計”の試作を計画しほぼ適用可能なことがわかつたので、34年以来細部を改善し大現場作業に適