

によるゲッター作用を抑制して分析を行なつた。

IV. 結 言

アルゴン溶融法による鉄鋼中の酸素の分析法は操作が簡便で迅速であるがこの測定系に自動クーロン滴定装置を用うることによつて非常に精度のよい測定が可能である。その上反応過程が容易にわかり空実験値の変動なども容易に観察することができる。またクーロン量によつて酸素の作製などが不要である。また以上の実験結果からアルゴン溶融法による空実験値の変動は非常に少ないことが明らかとなつた。本法は鉄鋼中の酸素の迅速分析法として常に有効であると考えられる。

543, 272.1; 669.15; 775-194

(212) 高 S 含有鋼の酸素分析方法について

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—Ⅲ)

特殊製鋼

津金不二夫・鎌倉 正孝

Determination of Oxygen in High Sulphur Steels.

(Studies on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—Ⅲ)

Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

I. 緒 言

真空溶融法によるガス分析に関して第 I, II 報¹⁾²⁾では, Al, Mn などが含有されると O 分析値を低下せしめこゝとを明らかにした。現在使用されているステンレス鋼などの中には, その被切削性を改善するために, S を添加することがしばしば行なわれている。このような高 S 含有鋼の酸素分析を考えるに当つては, S の反応について検討する必要がある。黒鉛坩堝内で試料を溶融, 還元した時 S に関して可能性のある生成化合物は CS₂, CS, COS が上げられる。

これらはいずれもガス状で抽出され, 分析装置の CO → CO₂ のための酸化剤などに接触すると, 次のような

反応を起し, O 分析値に悪影響を与えることが明らかである。例えば酸化銅で酸化する場合を記すと,

1. CS₂ + 6CuO → 6Cu + CO₂ + 2SO₂
2. CS + 4CuO → 4Cu + CO₂ + SO₂
3. COS + 3CuO → 3Cu + CO₂ + SO₂

いずれも 1 容のものが 2 容または 3 容に増加し, 最終的に O 分析値に ⊕ の誤差を与えることになる。

このように O 分析に悪影響をおよぼす高 S 含有鋼の分析方法については文献も HAMNER³⁾他によるもの以外殆んど見当らない。これによれば, 0x%O の鋼を分析して, 抽出ガス中に, CS₂, COS などが含まれることを質量分析器によつて明らかにしている。われわれの日常取扱う試料は, O 含有量が 0.0x% ~ 0.00x% の範囲にあり, この程度では熱力学的にも COS は殆んど発生しないと考えられる。したがつて, 抽出されるガス成分は, CO, H₂, N₂, CS₂, CS などとなる。この中, 液体酸素によつて捕集されるのは CS₂ および CS であることに注目し, 抽出ポンプと捕集ポンプの中間に取付けた循環冷却系により S 化合物を捕集分離する方法を考案した。これによりまず, 各種のガス成分について調査し, 次ので実際試料および S 添加標準試料の分析を行ない, 適用範囲などを明らかにすると共に, 蒸着膜成分, 坩堝からの各成分の蒸発などについて考察した。

II. 装 置

第 I 報¹⁾に示した定容測圧式装置 (離合社製, SHO-I 型) の抽出ポンプと捕集, 循環ポンプの中間に循環冷却系を作成, 取付けた。抽出ガスを液体酸素冷却トラップを通して循環し CS₂ など S 化合物を捕捉するようにした。

III. 実 験 結 果

1. 混合ガスによる CS₂ の挙動

高圧ポンプ, ドライアイスおよび CS₂ により各種の混合ガスを作り装置内に挿入し, 循環冷却系で CS₂ を捕捉し, それぞれ分析を行なつた。CS₂ が分離されることと, CS₂ 酸化により SO₂ が発生することが結果として確認された。Table 1 に分析結果を示す。

2. 実際試料におけるデータと Mn/S 比, S 含有量

Table 1. Determination of CS₂ mixed gases.

No.	Gas component	After separation of CS ₂ unit : mm oil						Gases condensed by liq. O ₂ trap. unit : mm oil					
		P ₁	P ₂	P ₃	H ₂	CO	N ₂	*P ₁	P ₂	P ₃	H ₂	CO ₂ +SO ₂	N ₂
1	CO+CS ₂	33.0	31.2	3.4	1.8	27.8	3.4	E 11.5	24.6	0.1	-13.1	24.5	0.1
2	N ₂ +CS ₂	46.0	45.8	45.8	0.2	0	45.8	E 11.1	23.1	0.4	-12.0	22.7	0.4
3	N ₂ +CS ₂	40.3	38.6	36.9	1.7	1.7	36.9	29.3	65.2	0.2	-35.9	65.0	0.2
4	Air+CS ₂	37.4	36.3	36.1	1.1	0.2	O ₂ +N ₂ 36.1	E 6.3	10.0	0	-3.7	10.0	0

* Expansion volume was used in the case of large gas quantities.

P₁: Oil manometer reading of total gas.

P₂: " after CuO oxidation and P₂O₅ absorption of H₂O.

P₃: " after condensation by liq. O₂ trap.

namely P₁-P₂=Pressure decrease proportional to H content.

P₂-P₃= " O content.

P₃ =Pressure proportional to N content.

Table 2. Determination of gases condensed in circulating system for steels of various contents of Mn and S.

No.	Kind of steel	Nn	S	Mn/S ratio	Determination of gases condensed by liq. O ₂ trap. mm oil			O content		
					P ₁	P ₂	P ₃	Average value. p.p.m.	Number of specimens	Std. dev.
1	13Cr steel	0.21	0.328	0.7	21.5	34.4	0.3	71.3	3	$\sigma = 1.4$
2	10Cr steel	0.36	0.314	1.1	17.8	28.8	0.6	207.5	4	
3	10Cr steel	0.37	0.312	1.2	6.3	9.8	0.1	46.6	3	
4	11Cr steel	0.54	0.358	1.5	15.5	20.9	0.6	68.3	4	
5	10Cr steel	0.47	0.305	1.5	11.0	16.4	0.2	47.3	3	
6	AISI 416	0.84	0.489	1.7	14.2	19.7	0.5	107.0	2	
7	CrMoV steel	0.20	0.111	1.8	6.5	7.9	0.3	8.5	6	
8	AISI 416	0.86	0.312	2.8	8.7	12.0	0.2	20.0	5	
9	AISI 416	1.26	0.393	3.2	3.4	4.3	0.5	52.2	12	
10	AISI 303	1.61	0.456	3.5	3.0	3.0	0.6	34.0	9	
11	13Cr steel	1.15	0.300	3.8	1.9	1.7	0.5	35.0	5	
12	CrMoV steel	0.44	0.106	4.2	1.3	1.0	0.4	135.5	6	
13	CrMoV steel	0.73	0.136	5.4	0.3	0.3	0.3	67.7	3	
14	AISI 416	0.96	0.156	6.3	2.0	0.9	0.3	48.5	2	
15	AISI 303	1.52	0.192	7.9	0.9	0.8	0.4	31.0	4	

Table 3. Examples of analysis for s added standard samples.

No.	Spec.	S% added	Total% S	Mn/S ratio	After separation of sulfide mm oil			Gases condensed by liq. O ₂ trap mm oil		
					*P ₁	P ₂	P ₃	P ₁	P ₂	P ₃
3	JIS S35C	0.18	0.189	4.0	34.0	32.1	11.1	24.6	42.1	0.7
//	//	0.20	0.209	3.5	E 7.1	7.0	2.3	12.1	16.0	0.6
//	//	0.23	0.239	3.0	30.0	28.5	6.0	12.0	19.9	0.5
4	JIS SUS27	0.31	0.327	4.0	E 13.5	12.4	8.3	6.1	7.2	0.4
//	//	0.35	0.367	3.5	E 13.2	12.7	7.3	6.2	8.3	0.6
//	//	0.41	0.427	3.0	E 12.0	11.6	8.0	8.0	9.7	0.1
12	pure iron	0.04	0.049	—	E 9.7	9.1	0.4	1.4	1.9	0.2
//	//	0.09	0.099	—	E 8.0	7.5	0.1	4.6	4.8	0.2
//	//	0.19	0.199	—	E 12.5	12.5	0.5	6.8	7.4	0.2

* Expansion volume was used in the case of large gas quantities.

Table 4. Variation of O values by the S addition or standard steels.

No.	Spec.	S% added	Average value p.p.m.	Standard value	
				Content	Std. dev.
12	Pure iron	0.04	246.1 (n=5)	242.3 p.p.m.	5.31 σ
//	//	0.09	260.1 (n=6)		
//	//	0.19	263.3 (n=6)		
3	JIS S 53 C	0.18	54.7 (n=4)	50.9	1.93
//	//	0.20	54.7 (n=4)		
//	//	0.23	59.1 (n=6)		
4	JIS SUS 27	0.31	77.0 (n=3)	60.7	5.26
//	//	0.35	79.2 (n=3)		
//	//	0.41	77.8 (n=5)		

の限界について。

主として AISI 303, AISI 416, などステンレス鋼の高 S 含有試料を分析し, 循環冷却系に捕集した S 化合物の分析結果を Table 2 に示す. 表によれば, 高 S 含有試料でも S 化合物を確認できないものがあるので, S と安定な化合物を作り, あるいは溶鋼の S の活量を減少せしめる Mn の含有量が関連するものと考え, 両者の含有

量比 Mn/S を併記した. Table 2 によれば Mn/S < 3.5 で S 化合物が確認されており, S 含有量は最低 0.1% でも CS₂などを発生することが明らかになった.

3. 標準試料に S を添加した場合
社内標準鋼 3 種類を選び各種含有量の S を封入したカプセル試料¹⁾を作成して分析を行なった.

Table 3 に分析結果を示したが, これによると鋼材試

Table 5. Analysis of condensed film on the inner wall of furnace tube and residual metals in graphite crucible. (Const. vol. press. measuring type)

No.	Kind of steel	Total sample weight		Mn or S(A) content		On the condensed film						On the residual metal								
		Weight	Mn %	S %	Condensed weight of metals		Unit (C) condensate			Condensation ratio			*Content (D)	Unit (E) evaporate		Evaporation ratio				
					Fe mg	Mn mg	S mg	Fe mg/g	Mn mg/g	S mg/g	Fe %	Mn %		S %	Mn mg/g	S mg/g	Mn %	S %		
12 10	Cr Mo V steel AISI 303	11.47	1.17	0.278	31.80	7.33	6.60	0.575	2.772	0.639	0.575	0.3533	5.4498	20.69	130.4	10.1	10.4	2.7	88.9	96.4
15 14 13	AISI 303 AISI 416 Cr Mo V steel	12.61	1.01	0.157	79.80	9.33	14.40	1.142	6.328	0.740	1.142	0.7661	7.3580	72.73	48.3	3.8	9.6	1.5	95.2	97.6
14 13 12	AISI 416 Cr Mo V steel	13.95	0.84	0.185	117.35	6.33	16.38	1.174	8.412	0.454	1.174	0.9903	5.3872	63.24	23.2	3.8	8.2	1.8	97.3	98.0
11 10 9	Cr Mo V steel AISI 303 AISI 416	18.62	1.04	0.347	82.70	8.77	22.23	1.194	4.441	0.471	1.194	0.5560	4.5300	34.41	95.8	3.8	9.4	3.4	90.8	98.9
15 6 1	AISI 303 AISI 416 11Cr steel	10.04	0.82	0.335	66.50	4.33	39.61	3.945	6.624	0.431	3.945	0.8229	5.2295	100.9	23.1	14.3	8.0	3.2	97.2	95.7
9 10	AISI 416 AISI 303	18.02	1.15	0.366	109.50	9.77	36.85	2.045	6.077	0.542	2.045	0.7475	4.7198	55.92	101.4	4.8	10.5	3.6	91.2	98.7

$$\text{Unit condensate (C)} : \frac{(B) / \text{Total sample weight}}{(A) \times 1000 \text{ mg}} \times 100$$

$$\text{Condensation ratio} : \left\{ \frac{(C)}{(A) \times 1000 \text{ mg}} \right\} \times 100$$

$$\text{Unit evaporate (E)} : \frac{\{(A) - (D)\} / 100 \times 1000 \text{ mg}}{(A) \times 1000 \text{ mg}} \times 100$$

$$\text{Evaporation ratio} : \left\{ \frac{(E)}{(A) \times 1000 \text{ mg}} \right\} \times 100$$

* : Values are corrected by C content of residual metals.

料について調査した Table 2 の結果と、S化合物発生の状態が異なる。鋼材試料ではCS₂などの確認限界がMn/S=3.5にあるのに反し、標準試料の場合にはMn/S=4.0でもS化合物を発生し、さらに純鉄の場合には0.05% S程度でもS化合物を発生することが確認できた。また、一般にCS₂などの量が鋼材試料の場合に比較して多くなっている。

なお、標準試料にSを添加した場合のO分析値を示すとTable 4の通りである。いずれもSを添加するとO分析値が増加することが明らかである。No. 12純鉄の場合0.09% S以下ではO分析値は増加していない。またこれらの値はS添加量にかかわらず鋼種によって、一定の値だけ増加しているように思われる。

4. 蒸着膜および坩堝内残留金属について

高S含有試料を分析する際発生する炉管内壁の蒸着膜および分析後黒鉛坩堝残留金属について分析を行ないMnおよびSなどの挙動を調査した結果をTable 5に示す。各鋼種のを混合して分析したので、Mn, S含有量は各試料の重量、含有量から換算して求めた。

i) 蒸着膜分析結果

高S含有試料では、他のFe, Mnなどと同じようにSが蒸着膜中に相当量含有されることが判った。これは溶鋼中のSが高温でCと接触し生成したCS, CS₂などが、④蒸着時に炉管内壁の蒸着膜面に接触、分解して金属硫化物として凝縮したもの、あるいは⑥坩堝から同時に蒸発するMnなどと反応して、硫化物として炉管内壁に凝縮したものと考えられる。いずれにしてもS単体または、CS₂, CSなど気体の形では真空中に残存し得ない。Table 5の蒸着膜分析結果をみると、(Fe+Mn)/S=1.7に近いものはみられず、蒸着膜のFe, MnとSが全部FeS, またはMnSになつていないことがわかる。

蒸着率についてみると、Fe, Mn, Sがともに分析日ごとに変動しているが、その変動の傾向は

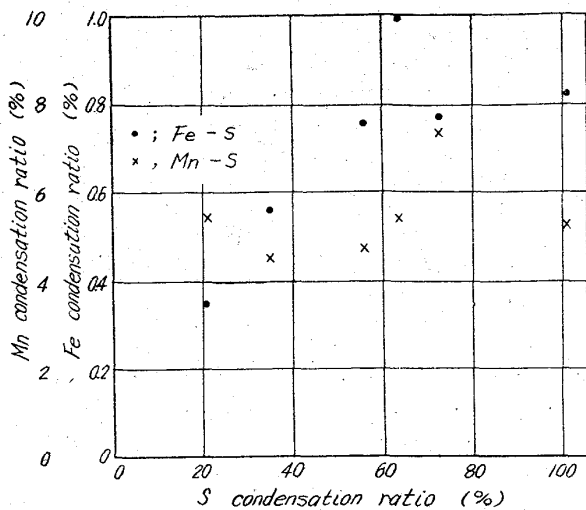


Fig. 1. Relations between Fe, Mn and S condensation ratio.

含有量と関係なく各元素とも同じようになっていることが Fig. 1 からわかる。この結果はまたさきの報告²⁾で Mn 蒸着率が Mn 含有量に關係なく分析日によつて 3.5~8% の範囲にバラツキしていることと類似している。

ii) 坩堝内残留金属の分析結果

Mn および S の蒸発状況を見ると Mn は 90~95%、S は 96~98% の蒸発率を示し、坩堝内に投入された試料中の各成分の大部分が蒸発飛散することが明らかになった。しかも蒸発率は含有量に關係なく一定の値を示し、上記報告²⁾中で Mn 蒸発率が 65~70% の一定範囲を示すのと一致した傾向になっている。本報での蒸発率が高いのは CS₂ 分離操作などで分析時間が長いと考えられる。このように蒸発率は Mn、S とともに坩堝加熱条件、抽出時間などが一定なら、一定値を採るのに反し、蒸着率は分析日による差が大きく、分析条件のわずかな変動が大きな影響を与えることが明らかになった。

IV. 考 察

1. CS₂ を混合したガスを上記分析装置に挿入し、分析した結果、独特の酸化反応カーブおよび放出カーブを示すことがわかった。これは、CS₂ の酸化による CO₂、SO₂ の発生のためと考えられる。鋼材試料についても、循環冷却系に凝縮したガスを分析し、同じようなカーブを画くことから抽出ガス中に CS₂、CS などが存在することがわかった。

2. 実際の鋼材試料について分析を行ない、CS₂ 分離により再現性よく O 含有量を求めることができた。

3. 高 S 含有鋼材で、CS₂ など S 化合物の発生限界を求め 0.1% S でも発生することを確認した。また、Mn/S < 3.5 になると S 化合物を発生することが明らかになった。これに反し S を添加した標準鋼のカプセル試料では、純鉄は 0.05% S でも CS₂ などを生成する。また Mn/S = 4.0 でも S 化合物の存在が確認できる。これは鋼中における S の状態が異なるためと考えられる。すなわち、前者では、S は全部硫化物になっているのに反し、後者では、カプセルの標準鋼が溶解する前に S が蒸発し直ちに C と反応して CS₂、CS などを生成抽出される。標準鋼に S を添加した場合化合物が多い理由もこれ

によつて説明できる。

4. S を添加した標準鋼では、鋼種にかかわらず O 分析値が増加している。理由としては①添加した S が溶鋼中からの CO 発生を促進する。② S が蒸着膜による CO 吸着を妨害し O 分析値を増加する。③分析装置、条件などにより、S 化合物が液体酸素冷却トラップに完全に捕集されず分析系に移入し分析値に⊕の誤差を与えるなどがあげられる。

②の理由が後に述べるように最も大きいと考えられる。

5. 蒸着膜分析結果によれば、S が相当に蒸着しているが、Fe+Mn/S=1.7 になっているものはみられず、また、Fe、Mn、S の蒸着率が分析日ごとに両者が略比例しながら変動していることがわかった。一方坩堝内残留金属の分析結果は、Mn、S 各元素の蒸発率が一定であることを示し、含有量、分析日ごとに変動しないことが明らかになった。ここで蒸着膜発生機構について考察する。各成分とも坩堝からは一定の実験条件では一定割合で蒸発してくるが、反応溶融系、抽出系などの分析日による状況により、ガス、金属の混合気体が抽出の途中ある割合で炉管内壁に接触し、凝縮、吸着、解離あるいは生成などの反応を瞬間的に起すものと考えられる。この場合溶融坩堝から蒸発する Mn、S の形態を考えると S は溶鋼中の S 化合物あるいは溶解した S が C と反応して直ちに CS₂ (最も多い)、CS (少ない) および微量の他の S 化合物として放出される。また、Fe、Mn は原子状金属として蒸発し、MnS、FeS などの形ではほとんど蒸発しないと考えられる。さらに抽出ポンプスピードが十分に速い場合は、抽出途中で気体同志が直接衝突し反応する機会は少ないので、炉管内壁、または Mo フードの蒸着膜面における反応が支配的になると推察される。

文 献

- 1) 小泉, 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 50 (1964) 5, p. 787~793
- 2) 小泉, 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 50 (1964) 6, p. 925
- 3) H. L. HAMNER & R. M. FOWLER: J. of Metals. (1952) Dec, 1313~1315
- 4) G. THANHEISER & H. M. PLOUN: Arch, Eisenhüttenw, 11 (1937/38), p. 85
- 5) Thermochemistry for steelmaking (1960) by J. F. ELLIOT & M. GLEISER: