

Fig. 4. Working curve for W in many type of high speed steel.

Table 3. Accuracy test of W.

| Type of steels | Parallel curve method | | Correction method | |
|-----------------------|-----------------------|----------|-------------------|----------|
| | $\bar{\alpha}$ | σ | $\bar{\alpha}$ | σ |
| W-high speed steel | +0.063 | 0.124 | -0.076 | 0.109 |
| W-Co high speed steel | +0.025 | 0.310 | -0.049 | 0.109 |
| Total | +0.046 | 0.202 | -0.067 | 0.109 |

$\bar{\alpha}$: Bias. σ : Standard deviation.

めに、同じ測定値からそれぞれの方法による分析値を求めて、温式化学分析値と対比した。その結果の一例として、Wの結果を Table 3 に示す。これより、V, Coが共存する高速度鋼においては補正法による効果が顕著にあらわれていることが知られる。

4. 結 言

高速度鋼の発光分光分析における共存元素の影響とその補正法について検討した。その結果、Si, V, Coには実用上問題となるほどの影響は認められなかったが、Mn は Cr, Ni は Co, Cr および W は V, Co によつて影響されることが明らかとなった。これらの影響は本装置の測光理論式より導いた一次近似式によつてみごとに補正されることを確認し、補正法による分析精度の向上を認めた。なお今後、今回対象とした鋼種以外の高合金鋼の分光分析法についても検討を行なつて行く予定である。

文 献

- 1) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1607
- 2) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2134
- 3) M. F. HASLER: The Iron Age, Nov. 3, 96 (1949)
- 4) 浜口, 吉伸: 分光研究, 8, 19 (1959) 1

5) A.S.T.M. Method for the Emission Spectrochemical Analysis (1960)

(197) 溶鋼中酸素および水素の迅速分析用試料採取方法について

特殊製鋼

津金不二夫・鎌倉 正孝

The Sampling Method for the Rapid Analysis of Oxygen and Hydrogen in Molten Steel.

Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

1. 言 緒

溶鋼中ガス分析用試料採取方法については古くから各種の方法について数多くの実験が行なわれ発表されてきている^{3)5)~9)}。さらに日本学術振興会¹⁾²⁾からも酸素、水素両者に関する各種の採取方法について出版物が刊行されている。これらの方法はそれぞれ特徴を有するが最近のように製鋼過程の合理化にともなつて迅速にしかも正確な分析値が要求されるようになると必ずしも十分な方法とはいえず何らかの改善が必要になってくる。このため、最も正確な値が得られると思われる真空採取法を採用し、しかも迅速に処理できる採取器を製作した。実際操業中の溶鋼試料採取に適用し、試料内偏

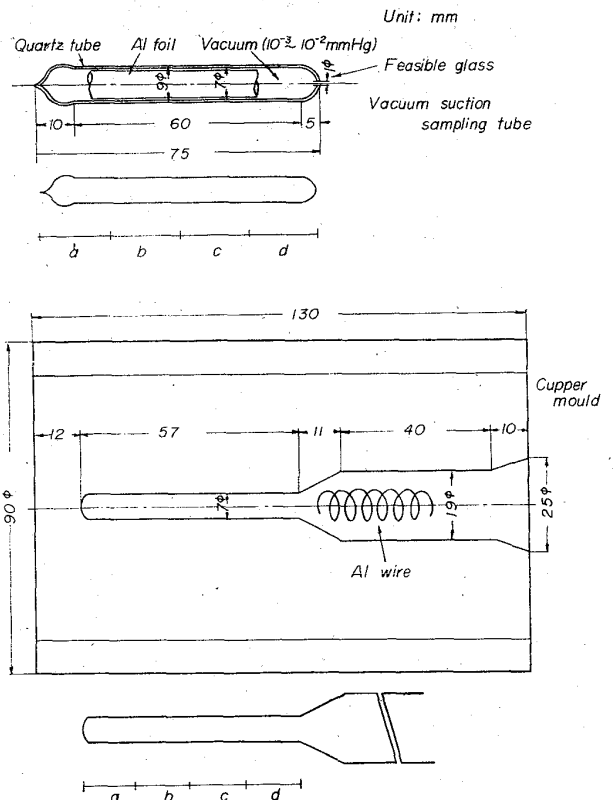


Fig. 1. Vacuum suction sampling tube and copper sampling mould.

析の X 線透過試験, 異なる方法による同時採取実験などを行ない, ほぼ満足し得る結果が得られたので報告する。

2. 採取方法

採用した採取方法とその特徴を次に示すが, この他に学振真空採取法¹⁾を比較のために用いた。

2.1 迅速型真空採取器

Fig. 1. に示す採取器を採取桿に装着して溶鋼に 8~10 sec 間浸漬して採取する。炉外に出した試料は取りはずすと同時にプラグごと攪拌水中で急冷する。

(1) 採取管内に一杯に溶鋼が入り, 凝固時のガス放出空間がほとんどない。

(2) 水中で急冷するため冷却凝固時に放出されるガスを最小限に抑制することができる。

(3) 凝固試料は表面酸化物を除き切断してただちに分析器にかけることができるので試料処理時間がきわめて短い。

2.2 ヒシヤク汲出し鑄型内鎮静法

Fig. 1. に示した銅製鑄型を採用し, 酸素, 水素試料共細い部分を折り取るかまたは切断して用いた。溶鋼の注入その他は, 学振ヒシヤク汲出し鑄型内鎮静法に準じて

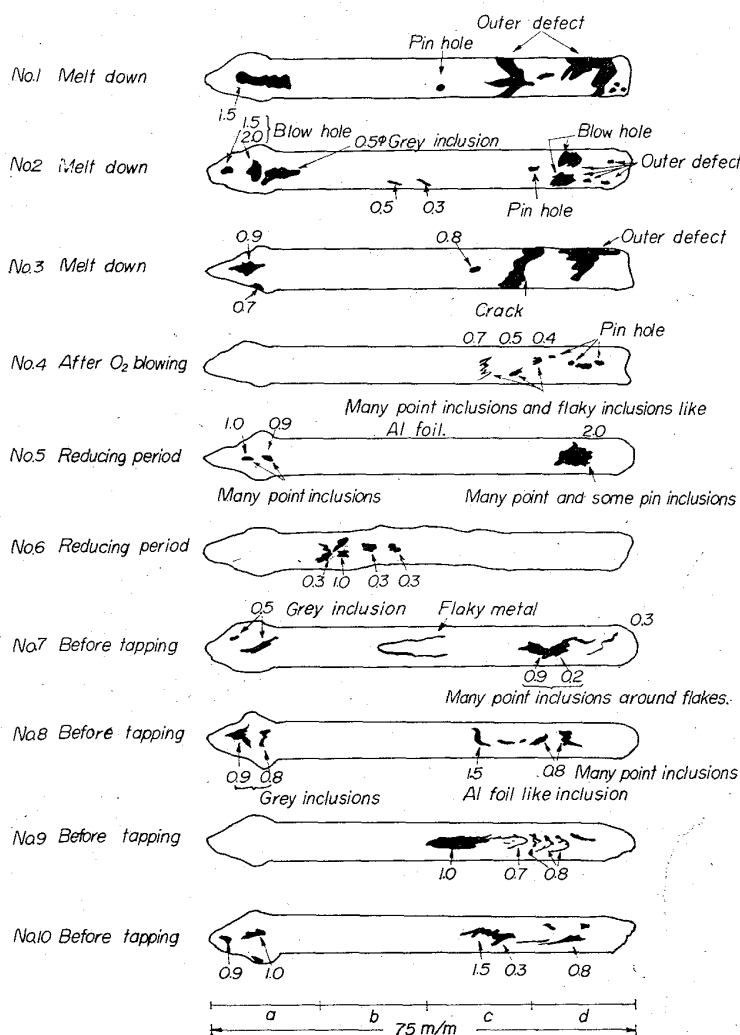


Fig. 2. Results of X-ray radiography on vacuum suction sample.

Table 1. Oxygen segregation in vacuum suction sample (I). (unit: ppm)

| No. | Sampling period | Position in sample | | | |
|-----|------------------------------|--------------------|------|------|------|
| | | a | b | c | d |
| 1 | Melt down | I* | 157* | 112 | I* |
| 3 | " | 116* | 93 | 101* | — |
| 6 | Reducing period | 280* | 473* | 157 | 168 |
| 9 | Before tapping | 121* | 129* | 65 | 70 |
| 10 | " | 279* | 85* | 71 | 77* |
| 2 | Melt down | — | I* | I* | 177 |
| 4 | After O ₂ blowing | 360* | 277 | 248 | — |
| 5 | Reducing period | — | 70 | 71 | 116* |
| 7 | Before tapping | — | 72 | 86 | — |
| 8 | " | — | 62 | 60 | 73 |

I: Impossible.

* Inclusion or defect was observed by X-ray test.

行なつた。

(1) 先端の細い部分を使用するため冷却凝固が注入と同時にほとんど瞬間的に行なわれガスの放出が少ない。

(2) 取り扱いが簡便である。

3. 採取結果

3.1 酸素分析試料

3.1.1 真空採取試料の X 線透過試験と酸素分析値

迅速型真空採取器を用いて電気炉精錬各期に採取した試料につき, X 線透過試験を行なつた。結果を Fig. 2 に示す, 図中の数字は, X 線透過写真に表われた欠陥の大きさを示したものである。また, No. 2, 4, 5, 7, 8 については欠陥の部分をグラインダーで削り出し, 肉眼で観察した結果を記した。これによると採取試料内にはブローホール, 介在物などが散在していることが判る。また, 図中 No. 1, 3, 6, 9, 10 については写真から判別して介在物の存在する部分としない部分について, No. 2, 4, 5, 7, 8 では主として, X 線透過試験で介在物, 偏析などのみられなかつた部分について酸素分析を行ない, Table 1 の結果が得られた。疵, 介在物などの傾向について次のような特徴がみられる。なお酸素分析は真空溶融, 定容測圧式ガス分析装置により行なつた。

i) 試料位置 a 部では, X 線透過試験の結果, 疵, 介在物などが 7/10 観察され, 分析結果では欠陥のみられた部分の O 分析値が高値を示す率が 5/5 すなわち 100% を示している。これらの介在物は 1 mm 前後の比較的大きな塊状のもので採取管先端の溶封ガラスが侵入する溶鋼の先端に入つて運ばれたものと考えられる。

ii) 上記 a 部以外に内部欠陥のみられる部分を分析した結果欠陥のない部分に比して O 分析値の高いものが 5/7 存在することが判つた。これらの部分では溶鋼の 1 次介在物の他, 封入した Al 箔が完全に拡散しきれないので酸化物または金属 Al の集落ができたものと思われる。

Table 2. Distribution of defects in sample.

| Position in sample | a | b | c | d |
|--------------------|---|---|---|---|
| Number of defect | 7 | 2 | 7 | 6 |

iii) X線透過写真から判定した疵、介在物の位置別密度は Table 2 のとおりで試料全体に散在するが、b部では比較的少ないことが判る。

iv) X線透過試験で欠陥のみられなかつた部分の酸素分析値についてみると比較的良く一致した値を示すことが判る。また、上記の他に真空採取した試料についての偏析傾向を調べたが一般にバラツキは相当大きいと比較的安定し良好と思われる値はb, c部において得られている。

3.1.2 ヒシヤク汲出し 鋳型内鎮静法による 採取試料内の偏析

この採取方法による試料のO分析結果は採取時期にかかわらず比較的良く一致した値を示し試料内の偏析は少ないことが判る。

迅速型真空採取法における結果と比較するため、各試料ごとに偏差率を求めると、迅速型真空採取法のほうが同一試料内のバラツキが大きいことが判つた。

3.1.3 精錬各期における同時採取による分析値の比較

真空採取法に関しては、採取桿に2個同時採取用ヘッドを取つけて実施し、鋳型内鎮静法については、真空採取したと同じ位置からスプーンに汲出し、続けて2個の銅鋳型に溶鋼を鋳込んだ。分析に関しては、上記のように試料内偏析が考えられるので両端を除いた中央部から2個をとり、それぞれの分析を行ない両方法についてそれぞれ再現精度を求めた。含有量範囲が広いためバラツキの巾も大きいので2個のデータの平均値(\bar{x})に対する差(R)の割合で表わすと、偏差率の平均は真空採取法で13.7%、鋳型内鎮静法で13.0%になることが判つた。さらに採取方法による比較を Fig. 3 に示した。酸化期では明らかに鋳型内鎮静法が高値を示しているが、還元期以後の試料では比較的良く一致した値を示している。

3.2 水素分析試料

水素分析用の場合真空採取法では採取した全量を、また、鋳型内鎮静法では先端の細い部分を折り欠くまたは切断して15~25gを用いた。分析は真空加熱抽出装置(学振法)により抽出温度900°Cで行なつた。試料の採取操作は両方法とも酸素分析用と同様であるが、水素分析用の試料は冷却後直ちに分析装置に挿入するかまたは液体酸素中に浸漬して分析時まで保存した。

3.2.1 迅速型真空採取法、鋳型内鎮静法および学振真空採取法との比較

溶鋼が比較的安定している還元期に各採取法の比較を行なつた。時期的に3種類を同時に採取、比較できなかったので2種類について同時採取した結果をそれぞれ比較した。これにより迅速型真空採取法は最も合理的と考えられる学振真空採取法と大きな差がみられない。一方、鋳型内鎮静法に対しては約12%高値を与えることが明らかになつた。

3.2.2 電気炉精錬各期の試料採取結果

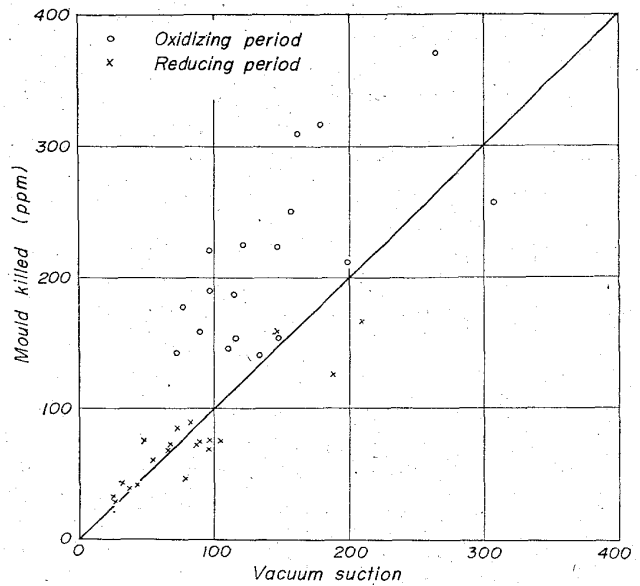


Fig. 3. Comparison of the vacuum suction and mould killed method for O analysis.

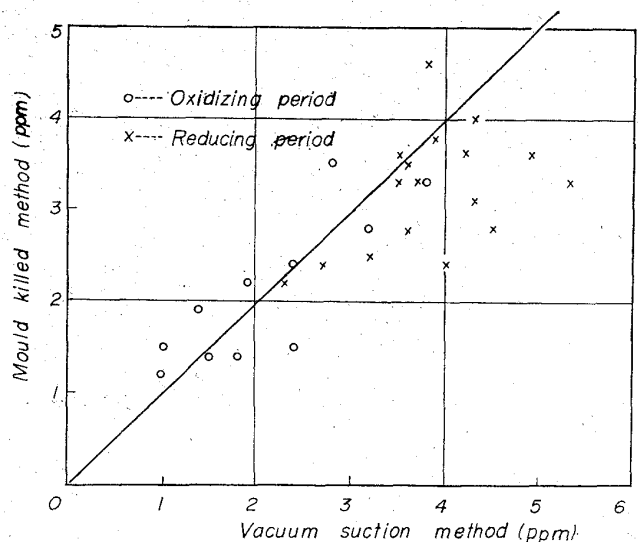


Fig. 4. Comparison of sampling methods for H analysis at various period.

低合金鋼における酸化および還元各期における試料を迅速型真空採取法と鋳型内鎮静法により採取し、分析値を比較した結果を Fig. 4 に示す。酸化期のように水素含有量が低下する時期には両方法の間の差は明らかでない。

3.2.3 炭素含有量と採取法との関係

低合金鋼および高速度鋼について両方法により試料を採取して比較した結果は、低合金鋼では炭素含有量の増加とともに両方法の値が一致する傾向にあり、また、高炭素を含有する高速度鋼では両方法の間で差がみられない。

4. 考 察

4.1 酸素分析用試料について

4.1.1 真空採取試料について X線透過試験の結果、試料の吸上側上部 (Fig. 2 a 部) には採取管先端の溶封ガラスの存在が、また、下部には吸上終期における空気酸化

凝固時収縮時のパイプ発生などによる汚染が確認された。したがって真空採取法による場合は、採取試料の上下端を切り捨て中央部付近を使用するのがよい。

試料内偏析に関しては、上記のほかに鎮静用 Al 箔の不均一分布によるバラツキがみられ、ヒシヤク汲出し鑄型内鎮静法よりその値が大きいことが判つた。

4.1.2 精錬各時期の溶鋼採取結果を比較すると、酸化期では明らかに鑄型内鎮静法が高値を与えている。これは溶鋼を汲出して鑄型に注入するまでにスプーンにまぶしたスラグによる酸化、注入の際の空気酸化などの原因が考えられる。還元期以後は両方法とも溶鋼が鎮静されているので比較的良く一致した値を示すことが明らかである。

4.1.3 2 本同時採取による再現性調査の結果では、偏差率の平均が両方法とも約 13% になっていることが判つた。溶鋼の採取位置、あるいは時間経過などの要因が考えられるがさらに向上させる余地があると思われる。

4.2 水素分析試料について

4.2.1 各種採取法の比較を行なった結果、迅速型真空採取管を用いる方法はヒシヤク汲出し鑄型内鎮静法より明らかに高値を示し、学振真空採取法と比較しても大差ないと思われる。迅速法として十分に利用でき、しかも正確度も相当良好なものと考えられる。

4.2.2 炭素含有量が増加すると両方法の差が少なくなる現象がみられたが、これは高炭素試料に用いた高速鋼の合金元素の影響あるいは C の鋼中水素の放出速度におよぼす影響などが考えられる。

文 献

- 1) “鋼浴溶鋼酸素定量用試料採取ならびに調製方法”
日本学術振興会 (1964)
- 2) “鋼浴溶鋼水素定量用試料採取ならびに調製方法”
日本学術振興会 (1965)
- 3) T. E. BROWER, B. M. LARSEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 162 (1945), p. 712
- 4) 太田, 大日方, 吉椿: “鉄と鋼”, 43 (1957), p. 956
- 5) C. H. SIMS: Discussion. Elec. Fur. Steel, Proc. AIME, 6 (1948), p. 72
- 6) C. R. TAYLOR, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943) p. 228
- 7) H. EPSTEIN, J. CHIPMAN & N. J. GRANT: J. Metals, 91 (1957) p. 597
- 8) G. DERGE, W. PFEIFER & B. ALEXANDER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 162 (1945) p. 361
- 9) 前川, 中川: “鉄と鋼”, 44 (1958), p. 754

(198) アルゴン流動クーロン測定法による特殊鋼中酸素の迅速分析

特殊製鋼

津金不二夫・鎌倉 正孝

The Rapid Analysis of Oxygen in Special Steels by the Argon Carrier Coulometric Counting Method.

Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

1. 緒 言

不活性ガス流動-溶融法による鋼中酸素分析法については、各種の方法^{1)~9)}が発表されているが、本報では、アルゴン流動-クーロン測定方法によつて検討実験を行なつた。上記による鉄鋼への応用は比較的単純な鋼種に限られるため広範囲の特殊鋼への適用は行なわれていない。

この点に関して、基礎的な 2, 3 の条件を検討した後高 Mn 高 Al または高 S 含有鋼の分析および微量酸素含有鋼などについて検討実験を行なつた。金属錫をフラックスとして使用し、再現性良く真空溶融法とよく一致した値が得られ大部分の鋼種に適用できることが明らかになった。

2. 分析装置および分析条件

国際電気株式会社製、アルゴン流動クーロン測定法鉄鋼中酸素分析装置で、その概略を Fig. 1 に示す。

その原理は、試料を黒鉛坩堝に投入し高周波炉で加熱、溶融し Ar ガスにより CO ガスを抽出搬送する。五酸化沃素で CO を酸化し CO₂ とし、これを過塩素酸バリウム溶液に吸収させ、その量に対応して変動した pH を自動的に復元量から CO₂ 量 (O 含有量) を求める点にある。

分析条件

(1) アルゴン純度 (公称値)

東海瓦斯化成株式会社製

| Ar | N | H | O | H ₂ O |
|-------|--------|--------|--------|------------------|
| 99.99 | <0.007 | <0.001 | <0.001 | <0.001% |

(2) 脱 ガ ス

| | |
|---------------|---------------|
| 装置セット時間 | 20 min |
| 脱ガス時のアルゴンガス流量 | 500 ml/min |
| 脱ガス温度 | 2,600°C |
| 脱ガス時間 | 60 min~70 min |

(3) 分 析

分析条件に関しても抽出温度、アルゴン流量など種々検討の結果次のように定めた。

| | |
|--------------|----------------|
| 分析温度 | 1,830~1,850°C |
| 分析時のアルゴンガス流量 | 250 ml/min |
| スポンジチタン | 80 g, 500°C 加熱 |
| 五酸化沃素 | 50 g, 170°C 加熱 |

3. 実験結果と考察

3.1 分析条件の検討

上記分析条件決定に関連して、黒鉛粉末、坩堝位置、鋼種さらに投入順前半、後半を要因とする 4 元配置法による実験を行なつた。黒鉛粉末の粒度は、脱ガス時間、