

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<sup>1)~9)</sup>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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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

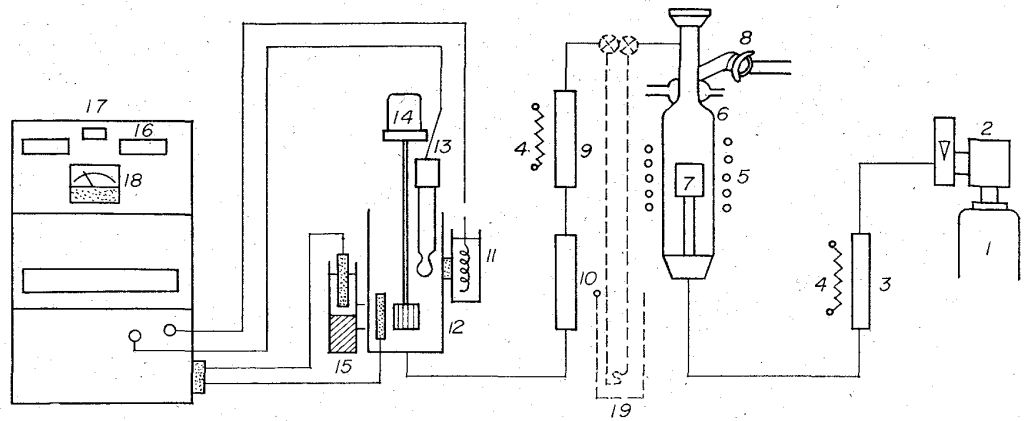
上記分析条件決定に関連して、黒鉛粉末、坩堝位置、鋼種さらに投入順前半、後半を要因とする 4 元配置法による実験を行なつた。黒鉛粉末の粒度は、脱ガス時間、

ブランク値に影響をおよぼし、坩堝位置は高周波誘導加熱時の誘導効率を左右し、試料溶融状態にも変動を与えらると思われる。なお投入順を含めた理由は予備実験で投入後半に分析値が低減する傾向を認めため、投入順とO分析値との関連を求めたものである。

これらの4元配置法による2回繰返し分析を行ない、これらから得られた分散分析結果をTable 2に示す。

Table 2 で示したように考えられる要因および交互作用の不偏分散比はいずれも、 $F'_{25}(0.05)$  より小なる値を示し、統計的な差は検出できなかった。他の要因によるバラツキがはるかに大きいことを示している。ここでO回収率を100%に近づけるため統計的には有意でないが高い値を示す条件を集約すると次のとおりである。

- (1) 坩堝位置は「下」の方が真空溶融法の値に近いことを示している。
- (2) 黒鉛粉末は「SAD」の方法が良好な値を示すと思われる。
- (3) 投入順では「後半」の方が高いがデータ中に極端に高値のものがあつたことや予備試験結果を考慮する



1) Ar bomb, 2) Pressure gauge with flow meter, 3) Ti sponge, 4) Heater, 5) H. F. Induction coil 6) Clear quartz reaction tube, 7) Graphite crucible, 8) Sample guide cock, 9)  $I_2O_5$  oxidizer 10)  $Na_2 S_2 O_3$ , 11) Standard electrode, 12)  $CO_2$  absorption-electrolytic cell 13) Glass electrode, 14) Stirrer, 15) Anode cell, 16) Digital counter, 17) Pilot lamp 18) pH meter, 19) Liquid oxygen trap.

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

と、今回の実験の範囲では順序による差はないと考える。

### 3.2 錫浴法の検討

上述のようにバラツキが大きいので金属錫を浴として使用する方法を採用した。これにより純鉄、炭素鋼について良好な値を得ることができるようになった。添加方法は分析開始直前に粒状錫(O含有量平均9.6 ppm) 1gを添加し、5~6個試料投入後にさらに1gを投入して後半5~6個の分析を行なつた。Table 3に2, 3の例を示す。

### 3.3 特殊鋼への応用

現在真空溶融法では、Al または Mn を含有すると酸素分析値に低値を与えることが判つているので本法につ

Table 1. Four way layout method and factors.

Factor	Mark	Level (0)	Level (1)
Position of crucible	M	High (12 mm up from the bottom of quartz cup)	Low (5 mm up from the bottom of quartz cup)
Graphite powder	H	SAD-AF (<200 mesh) (Made by Nihon Carbon K. K.)	SP-2 (150~200 mesh) (Made by National Carbon K. K.)
Dropping order	K	Formar half	Latter half
Kind of steel	L	K (Carbon steel)* 95 ppm	V (Pure iron)* 14 ppm

\* Average value by vacuum fusion method.

Table 2. Analysis of variance.

Factor	Mark	Sum of square (S)	Degree (f) of freedom	Mean square (V)	Fo
Position of crucible	M	3200	1	3200	3.55
Graphite powder	H	1250	1	1250	1.39
Dropping order	K	1105	1	1105	1.23
Kind of steel	L	1378	1	1378	1.53
Interaction	M x L	1958	1	1958	2.17
///	H x L	1985	1	1985	2.20
///	H x K	603	1	901	
///	M x H	155	1		
Error	e	21766			
Total sum of square	$S_T$	33400	31	$F'_{25}(0.05) = 4.26$	

いても、上記元素をそれぞれ 1.0~1.5% 程度含有する鋼種について調査した。

検討の結果では分析前と投入中間に Sn 1g を浴として添加する方法では分析値が漸減し、Al または Mn による妨害が明らかである、それに対し Sn をフラックスとして使用し、試料ごとに一定量を投入してその O 含有量を差引いて補正する方法を採用した場合、極めて安定した再現性の良い値が得られることが明らかになった。

以上のことから、本方法においても試料が Al, Mn など含有すると炉管などの蒸着膜が CO ガスを吸着し

Table 3. Effect of Sn bath on pure iron and carbon steel.

Mark	Kind of steel	Sn bath	Mean value	Standard deviation	Vacuum fusion method
			ppm		ppm
13	Pure iron	no use	49.0 59.3	5.9 3.7	61.3
12	"	no use	229.8 229.8	16.2 9.2	232.3
K	Carbon steel	no use	89.4 91.8	26.1 1.0	94.7
10	S-15-CK	no use	45.8 51.1	5.4 3.2	52.2
3	S-35-C	no use	50.8 58.3	8.2 3.5	65.5

Table 4. Analysis of low oxygen content.

Mark	Kind of steel	Proposed method			Vacuum fusion method	
		Sn flux	Mean value	Standard deviation	Mean value	Standard deviation
V	Pure iron	g 0.30~0.40	ppm 12.1	1.0	ppm 12.7	1.6
9	SKD-1	g 0.30~0.40	11.4	0.3	11.8	1.1

Table 5. Analysis of high S containing steel.

Mark	Kind of steel	Mn content	S content	Mn/S	Proposed method				Vacuum fusion method
					Sn flux	Liq. O <sub>2</sub> trap	Mean value	Standard deviation	Mean value
S 6	AISI 416	% 0.84	0.489	1.7	g 0.30~0.40	use no	ppm 41.2 40.8	1.7 1.4	ppm 39.6
S 9	"	1.26	0.393	3.2	0.45~0.60	use no	76.6 80.4	4.3 13.8	—
S 20	"	0.86	0.312	2.8	0.30~0.45	use no	21.0 20.3	1.4 1.3	19.9
S 10	AISI 303	1.61	0.456	3.5	0.45~0.60	use no	25.2 25.2	4.3 2.6	23.4

その完全抽出を妨害することが明らかになり、また、Sn をフラックスとして毎回投入すると、この現象を防止できることが判つた。

### 3.4 低酸素含有鋼の分析

真空溶解した純鉄および合金工具鋼について検討した結果を Table 4 に示す。極めて精度の良い値が得られることが明らかになり、また、真空溶解法とも良く一致した結果を示している。なお分析時のブランク値は真空溶解法で 0.1 mmoil/5 min (抽出時間) [1 mmoil=4.17 酸素]、アルゴン流動クーロン測定法 2~3 カウント/min [1 カウント=0.57 酸素] となつている。

### 3.5 高 S 含有鋼の分析

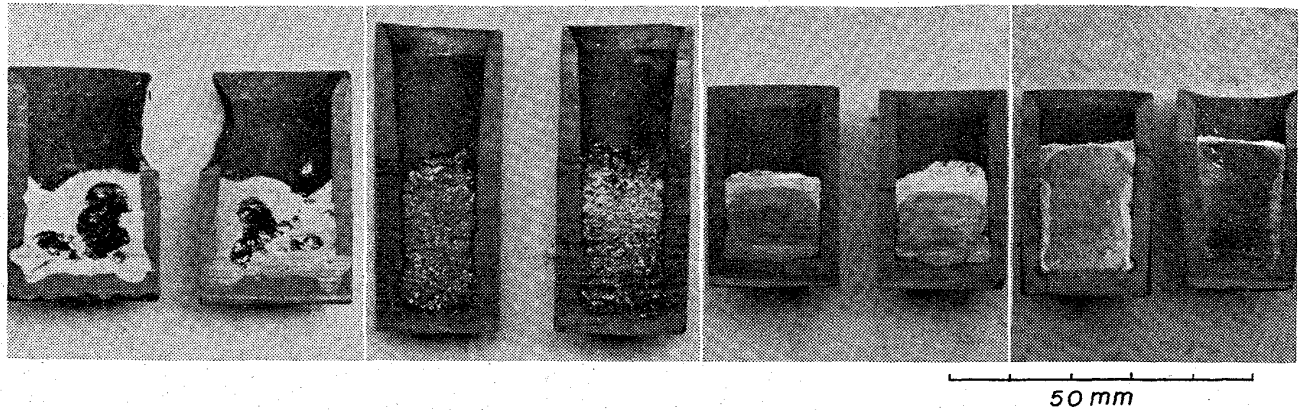
真空溶解法では快削鋼など S を多量に含有する鋼種を分析すると CS<sub>2</sub> などの硫化物が発生し O 分析値に悪影響をおよぼすので、抽出系に液体酸素トラップを付属して有害な硫化物を捕捉する方法を用いて良好な結果が得られている。本装置でも同様な現象の起る可能性があるため抽出系と分析系との間に Fig. 1 に示すような液体酸素トラップを付属して分析を行ない Table 5 の結果が得られた。なお、液体酸素トラップに捕捉されたと考えられるガスを放出、分析系で酸化したが何の反応もみられなかつた。

硫化物が抽出、搬送されなかつたとも考えられるのでトラップをはずした場合について調査した結果、液体酸素トラップ使用の場合と良く一致した値を示した。したがって本方法によれば高 S 含有試料でも硫化物が分析系まで搬送されて分析値に悪影響を与えないと考えられる。

### 3.6 Sn 添加に関する考察

上記に詳述したように Sn を浴またはフラックスとして添加すると試料から CO ガスが順調に抽出され良好な結果が得られることが明らかになった。この理由としては、a) 溶湯の状態が異なること。b) 蒸発した Sn が CO の吸着可能な蒸着面を全面的に覆うため Al, Mn などによる CO ガスの吸着が起りがたいことの 2つがあげられる。

まず、Sn 添加による坩堝溶湯の変化を調査するため分析後の坩堝を縦に切断したのが Photo. 1 である。写真から明らかなように、Sn をまったく使用しない場合



Sn addition\* 0%

20%

94%

110%

Carbon steel

\* Weight ratio to sample

Photo. 1. Residual metals with various Sn addition.

は溶湯内部に未放出の気泡を内包するものが多く、また坩堝壁または底部の侵食が激しく、しばしば破れて溶湯が粉末中に流出していた。一方 Sn を添加したものでは、フラックスとして使用した場合はもちろん、浴として前後 2 回で計 2 g 程度しか使用しなかつたときでも、凝固後残留金属の状態から推して溶湯の状態が異なつていようように考えられる。凝固時の Sn の溶解度などが関連するものと思われるが金属光沢が失われ気泡が残留していないことが明らかである。また、坩堝の侵食も試料のみの場合より少なくなつていよう。Sn の坩堝内における挙動を考えると、試料と均一な溶湯を作るが、Sn は C 溶解度を減少せしめる<sup>6)7)</sup>ので溶湯の C 飽和量も鉄鋼のみの場合より少なく流動性が増すものと考えられる。これは試料から発生した CO ガスの放出に有利な現象であり、Table 3 にみられるように試料のみ溶解した場合のバラツキが Sn 添加により減少し安定した分析値を示すようになることから理解できる。また、蒸着膜による吸着について考察すると高 Al、高 Mn 含有鋼において Sn 浴法では CO 抽出が不完全であるが、Sn フラックス法では安定した精度の良い分析値が得られていることから、各試料に対し一定重量比以上の Sn を同時に投入添加すれば Al または Mn 蒸着膜による CO 吸着を防止することができると考えられる。

### 3.7 各鋼種についての分析結果

本方法の適用範囲について調査した結果ほとんど全鋼種分析可能なことが判つた。低酸素高炭素鋼または高 Mn 耐熱鋼の一部には精度の良くないものが 1, 2 みられるが Sn 添加量の変更などにより改善されると考える。Sn 浴と Sn フラックス法を比較すると純鉄、炭素鋼でも後者の方が精度よく、安定した方法であることが判つた。

## 4. 総 括

アルゴン流動クーロン測定法鉄鋼中酸素分析装置について実用化試験を行ない大略次のような結果が得られた。

(1) Sn の添加方法として、試料ごとに一定重量比で投入する Sn フラックス法が良好な結果をあたえることが判つた。

(2) 適用範囲は普通鋼をはじめ特殊鋼の大部分にわ

たることが明らかになつた。高 Al、Mn 鋼でも精度よく真空溶融法と一致した分析結果を示している。

(3) 低酸素含有鋼についても真空溶融法に一致し、より精度のよい分析値が得られている。

(4) 高 S 含有鋼についても液体酸素トラップなど付属装置なしで十分に分析できることが明らかになつた。

## 文 献

- 1) B. D. HOLT & H. T. GOODSPEED: Anal. Chem. 35 (1963), p. 1510
- 2) J. HANCART, et ali.: Revue de Metallurgie, 57 (1960), p. 911
- 3) 後藤, 池田, 大沼: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 2126
- 4) V. A. FASSEL & W. A. GORDON: Anal. Chem. 30 (1958), p. 179
- 5) K. ABRESCH & H. LEMM: Archiv. Eisenhüttenw., 30 (1959) 1/6
- 6) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 841
- 7) "Electric Furnace Steelmaking" ASME, (1962)

## (199) 交流ポーラログラフ法によるブリキ用スズ地金中の不純物の定量

東洋鋼板, 下松工場

宮本 安・○長村繁雄・原田尚信

Determination of Impurities in Tin-Ingots for Tinplate by A. C. Polarographic Method.

Yasushi MIYAMOTO, Shigeo NAGAMURA and Naonobu HARADA.

### 1. 緒 言

スズ地金中の不純物 (Pb, Bi, Cu, As, Sb) は、ブリキの品質を左右する重要な因子である。その分析法として、従来は、直流ポーラログラフ法で定量を行なつていたが、感度および精度の点で、交流ポーラログラフ法に劣り、電解スズのような高純度スズ中の不純物の定量は困難なため、交流ポーラログラフ法を利用し、Cu, Bi, Pb, As, Sb の定量について検討した結果を報告する。