

論 文

UDC 543.272.1.05 : 541.128.1 : 546.81 : 669.787

燃焼助剤としてすすを用いるアルゴン流動・クーロン測定法による特殊鋼の酸素分析*

津金不二夫**・鎌倉 正孝**・青山 福司**

Determination of Oxygen in Special Steels by the Argon Carrier Coulometric Method with Tin Flux

Fujio TSUGANE, Masataka KAMAKURA, and Fukuji AOYAMA

Synopsis:

The analytical method for the oxygen in special steels has been studied by the argon carrier-coulometry with the addition of Sn metal drops as the bath or flux.

Since the analytical results often decrease in the order of sample dropping although the temperature and other conditions are held constant, the effects of the properties of graphite crucible and powder on the oxygen values are studied. More accurate and precise values are given by maintaining the whole heating part containing the molten sample at an even high temperature during the operation. When the crucible shape and its position in an induction coil are suitable, the use of graphite material with a large bulk density ($d > 1.70$) and coarse grain is effective to obtain a high temperature. The application to the samples with a large amount of harmful element (Al, Mn, S) gives no interruption under the concentration of 1.6% Al, 3.2% Mn, and 0.5% S, respectively. The determinations of oxygen in the most kind of special steels involving Ni base high alloys are performed with a good precision [ex: $\sigma = 0.7$ ppm for JIS-SKS2 ($\bar{x} = 8$ ppm), $\sigma = 3.6$ ppm for JIS-SUS 304 ($\bar{x} = 71.7$ ppm)] and the values obtained agree with those by the vacuum fusion method.

(Received Apr. 5, 1973)

1. 緒 言

不活性ガス流動法による鉄鋼中酸素分析については、すでに各種の方法^{1)~6)}が発表されているが、本報ではアルゴン気流中溶解・クーロン測定法の広範囲の特殊鋼への応用を検討した。分析方法の基礎条件、とくに溶融助剤としての金属 Sn の効果と黒鉛るつぼ形状、粉末粒度、およびそれらの材質などの影響について調査した。さらに分析後のるつぼと溶融金属の状態から試料溶融、ガス抽出の機構を考察した。

高 Al または高 Mn 含有鋼、高 S 含有鋼、極低酸素含有鋼、あるいは、Ni 基高合金材料などを含む大部分の鋼種に適用して良好な分析精度の得られることが明らかになった。

2. 分析装置と条件

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

その原理は、高周波誘導加熱した黒鉛るつぼに試料を投入し発生した反応ガスを Ar ガスによつて抽出搬送して分析系に導入する。CO ガスを五酸化沃素で酸化して CO₂ とし、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 を自動的に復元するのに要する電気量を求める。これから、所定の計算式によつて酸素含有率を求める。

(1) 分析条件

予備実験の結果得られた分析条件は次のとおりであった。アルゴン純度、99.99% 以上を使用し、スポンジチタン、五酸化沃素、チオ硫酸ナトリウムなどの試薬はすべて特級、またはこれに準ずるものを用いた。

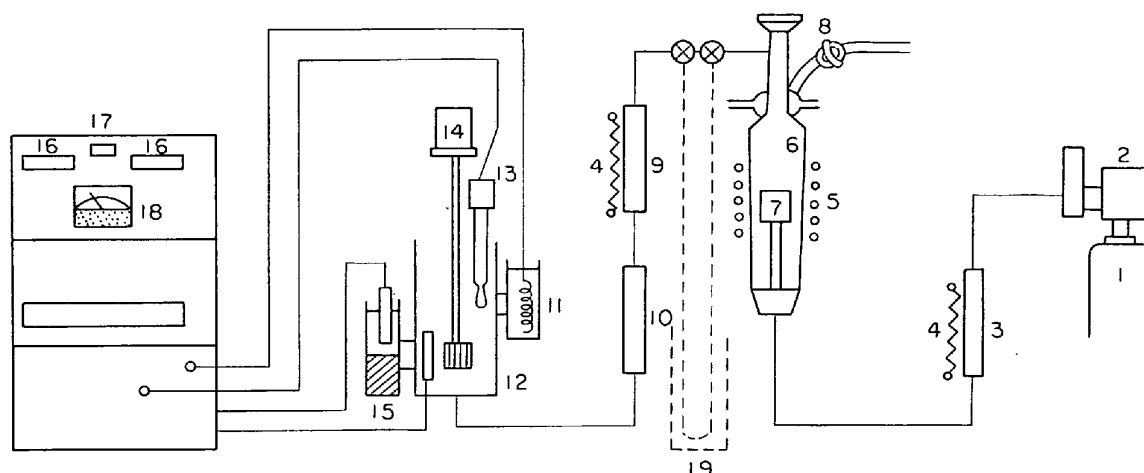
(1) 脱ガス

アルゴン流量 : 500 ml/min

脱ガス温度 : 2600°C

* 昭和41年4月本会講演大会にて発表
昭和48年4月5日受付

** 特殊製鋼(株)



- 1) Ar bomb
- 2) Pressure gauge with flowmeter
- 3) Ti sponge
- 4) Heater
- 5) H. F. Induction coil
- 6) Clear quartz reaction tube
- 7) Graphite crucible
- 8) Sample guide cock
- 9) I₂O₅ Oxidizer
- 10) Na₂S₂O₃ absorbent
- 11) Standard electrode
- 12) CO₂ 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.

脱ガス時間 : 1hr/1hr 10 min

スポンジチタン : 80 g 使用, 500°C 加熱

(2) 分析

抽出温度, アルゴン流量などは検討の結果次のようになつた.

分析温度 1830~1850°C

アルゴン流量 250~300 ml/min

五酸化沃素 50 g 使用, 170°C 加熱

3. 実験結果

上記分析条件決定に関連して, 黒鉛粉末, るつぼ, 鋼種あるいは連続投入の影響などが問題となつたのでこれら要因による効果を求めるため, 4元配置法による実験を行なつた. また熔融助剤, 黒鉛るつぼ, 粉末の材質な

どについては, 前記実験の解析の後, 検討を加えた.

3.1 4元配置法による実験

要因として選んだ黒鉛粉末はその材質, 粒度がブランク値, CO ガス抽出状態に影響をおよぼし, コイル内でのるつぼ位置は高周波誘導効率と試料熔融状態に変動を与える. 予備実験の結果, 合金鋼では試料投入順により分析値に差がみられたので, 投入順を前半, 後半に分けてその関連性を調査した. Table 1に各要因と水準を示し, 独立2回繰返し分析の結果を Table 2に示した. 特性値は真空熔融法の値に対する酸素回収率である. なお, 真空熔融法による酸素分析については, 妨害元素の影響除去にかんしてすでに各種の検討がなされており⁶⁻¹⁰⁾, その分析結果を基準に採用して差支えないと考える. これらから得られた分散分析の結果は Table 3

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 cap
Graphite powder H	SAD-AF (<200mesh) (made by Nihon Carbon K. K.)	SP-2 (150~200mesh) (made by National carbon Co. Ltd)
Dropping order K	Formar half	Latter half
Kind of steel L	K (carbon steel) 95ppm*	V (pure iron) 14ppm*

* Average value by vacuum fusion method

Table 2. Yield of oxygen with each condition (unit: %).

Factor	M0								M1							
Position of crucible	M0								M1							
Graphite powder	H0				H1				H0				H1			
Dropping order	K0		K1		K0		K1		K0		K1		K0		K1	
Kind of steel	L0	L1	L0	L1	L0	L1	L0	L1	L0	L1	L0	L1	L0	L1	L0	L1
Analytical result $r = 2$	88.8 143.5	64.8 83.6	96.1 96.1	59.4 51.6	65.0 66.6	39.8 53.9	87.3 72.2	78.1 86.7	113.6 102.5	95.3 92.2	109.1 112.3	98.5 85.9	84.2 106.6	38.3 60.0	84.5 70.1	217.1 84.7

Table 3. Analysis of variance.

Factor	Mark	Sum of square S	Degree of freedom f	Mean square V	F0
Position of crucible	M	3 200	1	3 200	3.55
Graphite powder	H	1 250	1	1 250	1.39
Dropping order	K	1 105	1	1 105	1.23
Kind of steel	L	1 378	1	1 378	1.53
(Interaction)	M × L	1 958	1	1 958	2.17
(")	H × L	1 985	1	1 985	2.20
(")	M × K	603	1		
(")	M × H	155	1	901	
Error	e	21 769			
Total sum of square	S _T	33 400	31	F' 25(0.05) = 4.26	

のようになったが、各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。すなわち、他の要因によるバラツキがはるかに大きいことが明らかになった。ここで酸素回収率を上げるため、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ような傾向がみられる (Fig. 2 参照)。

- (1) るつば位置は「下」の方が高い回収率を示している。
- (2) 黒鉛粉末は「SAD-AF, <200mesh」の方が良好な傾向になった。
- (3) 投入順では「後半」の方が高くなっているがデータ中に極端に高値のものがあつたことや予備実験の結果を考慮すると、本実験の範囲では投入順による差は不明であつた。

3.2 Sn 浴法および Sn フラックス法の検討

前述のとおりいくつかの分析条件について検討した

が、バラツキが大きく安定した分析値が得られなかつたので溶融助剤として金属 Sn を使用する実験を行なつた。

3.2.1 Sn 浴法

添加方法は、分析開始直前に粒状の金属 Sn (O 含有率平均 9.6ppm) を 1g 添加し、5~6 個の試料を分析した後、さらに 1g を投入して、後半の試料 5~6 個の分析を行なつた。これにより純鉄と炭素鋼については良好な値を得ることができるようになったので、2, 3 の例を Table 4 に記した。Sn 浴の使用によつて分析値の平均が真空溶融法の値に近づき、標準偏差も減少し明らかに改善効果がみられる。

3.2.2 Sn フラックス法

真空溶融法で妨害元素となつている Al, Mn を含有する試料について Sn 浴法を適用したところ、投入順にしたがつて分析値が漸減し、不十分な結果しか得られなかつた。これに対して Sn をフラックスとして 1 試料ご

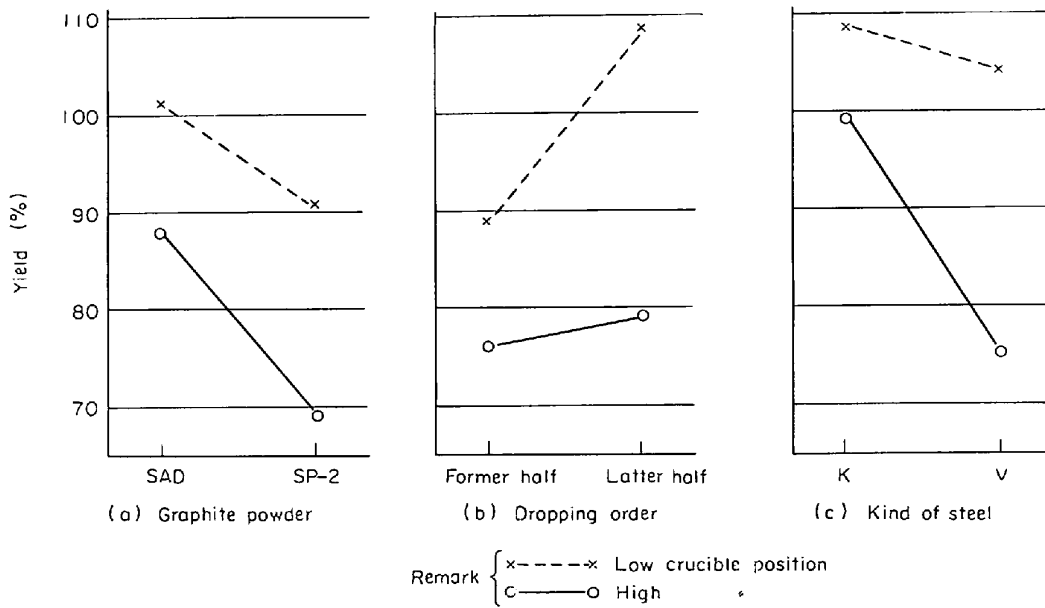


Fig. 2. Interaction of several factors.

Table 4. Effect of Sn bath for pure iron and carbon steel.

Mark	Kind of steel	Sn bath	Mean value	Standard deviation	Vacuum fusion method
13	Pure iron	No Use	49.0ppm 59.3	5.9ppm 3.7	61.3ppm
12	"	No Use	229.8 229.8	16.6 9.2	232.3
K	Carbon steel	No Use	89.4 91.8	26.1 1.0	94.7
10	JIS S 15 CK	No Use	45.8 51.1	5.4 3.2	52.2
3	JIS S 35 C	No Use	50.8 58.3	8.2 3.5	65.5

とに一定量を同時投入する方法を採用すると安定した再現性のよい値が得られることが明らかになった。Sn 添加量は、0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0 g を試料 1.8~2.0 g に対して同時投入して試験した結果 0.3 g 以下および 0.5 g 以上では、低値を示し、変動が大きくなることから、0.4 g を標準とした。なお Sn の O 含有率はブランク値として計算過程で差し引いた。Fig. 3 に Sn 浴法と Sn フラックス法による O 分析結果を投

入順に比較して示した。さらに Ni 基高合金材料の分析例を Fig. 4 に示したが Mn 3.2% を含有する Inconel-Metal Filler 82 (類似) では連続投入 3 回目以後分析値が減少することが明らかになった。Ti 2.5%, Al 1.6% の Nimonic-90 (類似) では精度のよい分析値が得られ Al の影響はみられなかった。このことから Sn フラックス法でも、Mn 含有率が限度を超えて高くなると悪影響のあることが明らかになった。

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Co	Nb
Inconel Metal Filler 82, (類似)	≤ 0.1	≤ 1	2~4.	Bal.	18~21.	—	—	—	2~3.
Nimonic 90 (類似)	≤ 0.2	≤ 2	≤ 1	Bal.	18~21.	2~3.	1~2.	15~21.	—

3.3 黒鉛るつぼ、粉末の影響

前述 3.1, 4 元配置法の実験でるつぼ位置によつて O 回収率の異なることがわかったが、その後の実験で黒鉛

るつぼ、粉末の種類によつては Sn フラックス法でも投入順に分析値が漸減する傾向が認められた。黒鉛るつぼについては種類ばかりでなくその形状も高周波装置によ

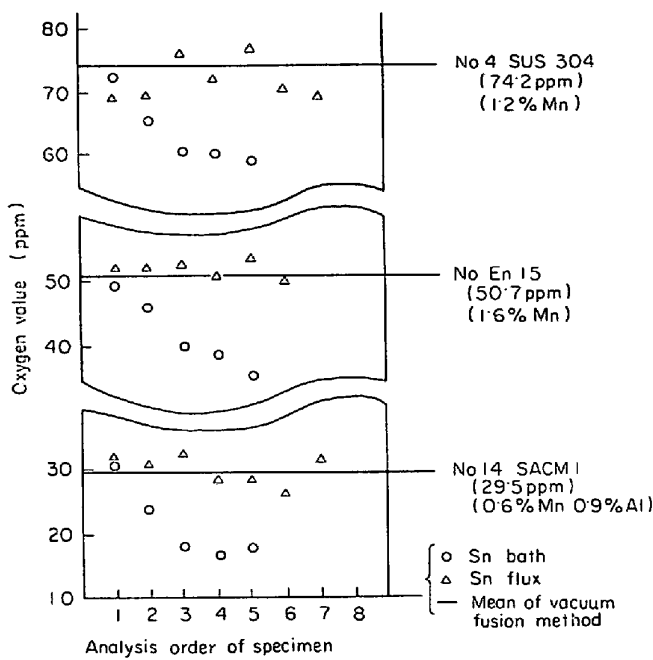


Fig. 3. Comparison of Sn bath and flux on high Al or Mn containing steel.

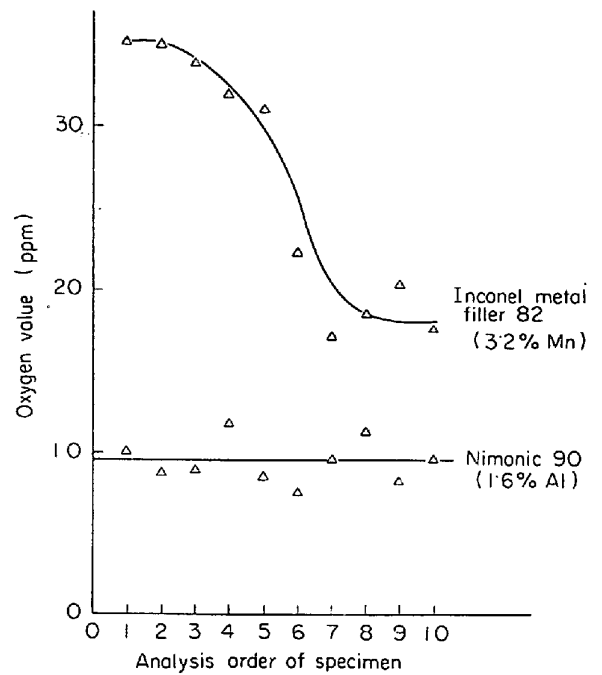


Fig. 4. Analysis of Ni base super alloys by the Sn flux method.

Table 5. Characteristics of graphite crucibles and powder.

	Mark	Bulk density	Size of grain or powder	Ash	Specific resistance
Crucible	YAD-BF	1.60	<0.15 mm*	<0.002%	1 000 $\mu\Omega$ -cm
	PCI-BF	1.65	<0.15	<0.002	1 500
	AL-BFG	1.70	0.15~0.60	<0.002	800
Powder	YAD-AF-300	0.19	<300Mesh	<0.005	—
	YAD-AF-200	0.61	>200 40% <200 60%	<0.002	—
	SP-2	0.57	100~200 30% <200 70%	Tr.	—

* The size of raw material before calcination

Table 6. Dimensions of crucibles.

The diagram shows a cross-section of a crucible with a tapered bottom. Dimensions are labeled: Outer diameter, Inner diameter, Height, Depth, Tapered portion at bottom, and Inner diameter.

Dimension No	Hight	Outer diameter	Depth	Tapered portion at bottom	Inner diameter
1	52 mm	26 mm	37 mm	5 mm	16 mm
1-1	52	26	42	5	16
2	62	26	47	5	18
2-1	62	26	52	5	18
3	62	24	53	5	17
4	62	28	52	5	18

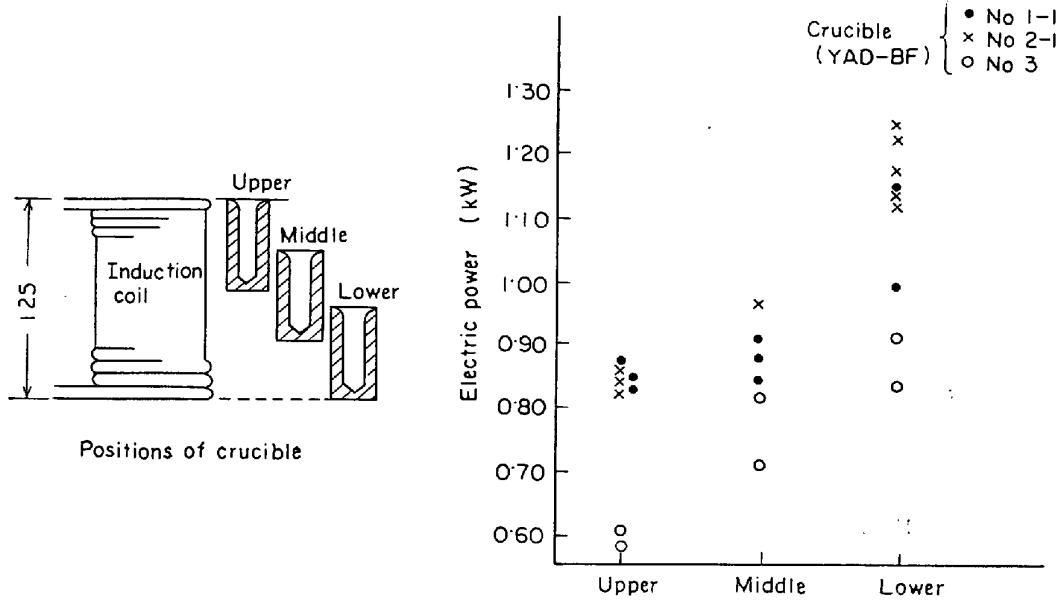


Fig. 5. Relation between crucible position and electric power at 1850°C.

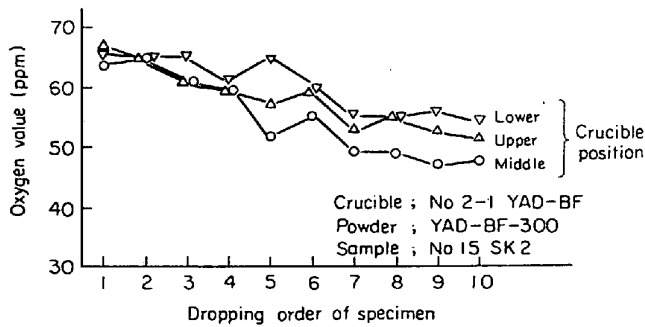


Fig. 6. Effect of crucible positions on the oxygen value.

る誘導加熱特性に影響をおよぼすことが考えられる。使用した黒鉛るつぼ、粉末の種類と性状を Table 5 に、またるつぼの形状を Table 6 に示した。

3.3.1 るつぼ位置による分析値と電力への影響

るつぼ位置と、各るつぼ底部を 1850°C (光高温計で測定) に保持するに要する電力の関係を Fig. 5 に示した。るつぼの形状および位置によつて明らかな差がみられる。No 2-1 るつぼが比較的安定した高値を示し、「下」位置が最大の電力を要することがわかつた。分析値についても No 2-1 るつぼを用い、各位置にるつぼをセットして連続分析した結果 Fig. 6 のとおりとなつたが、「下」位置でやや良好な値の得られることがわかつた。

3.3.2 黒鉛るつぼ形状の影響

Table 6 の各種形状のるつぼを用い、分析値との関連を求めて Fig. 7 の結果が得られた。るつぼ形状が分析値に影響することが明らかになつた。すなわち No 2-1 型では投入順 6 個目まで標準値とよく一致し、以後の低

下傾向もわずかであるが、他の形状では低下の度合が著しく CO ガス抽出が不完全であつた。

3.3.3 黒鉛るつぼ、粉末の材質と O 分析値、および加熱電力

前記、4 元配置法の結果からもるつぼおよび粉末の材質が分析値に影響を与えると考えられるのでそれぞれ 3 種類ずつを組み合わせて実験した。Table 7 に示すように特定の材質で標準値と一致し、分析精度の良好な値が得られることがわかつた。すなわちるつぼ材質では AL-BFG が、粉末では SP-2 が該当するが、その共通の特性はかさ比重の大きいことである。この点をさらに調査するため AL-BFG 材質のるつぼの中、比重の異なるものを選び連続分析した結果を Fig. 8-1 に示した。また粉末は YAD-AF-300 と YAD-AF-200 を混合し、SP-2 の比重に近く配合して使用した例を Fig. 8-2 に記した。るつぼ、粉末のかさ比重は大きいほうがよい結果の得られることが明らかになつた。これらるつぼ材質の変化による加熱時の電力変動が予想されたので調査した結果、Fig. 9 が得られた。この場合も明らかにかさ比重の大きいものが、大きい電力を必要とする傾向があらわれている。

3.4 分析後の黒鉛るつぼと残留金属

分析条件によつて CO 抽出状況が異なるので、るつぼ内金属の熔融状態を調査するために、実験終了後のるつぼを切断して断面を観察し、その形状と黒鉛の分布を調査した。

Photo. 1 に切断面を示したが、Sn 添加によつてるつぼの異常侵食が減少し、未放出の気泡がなくなり、均一

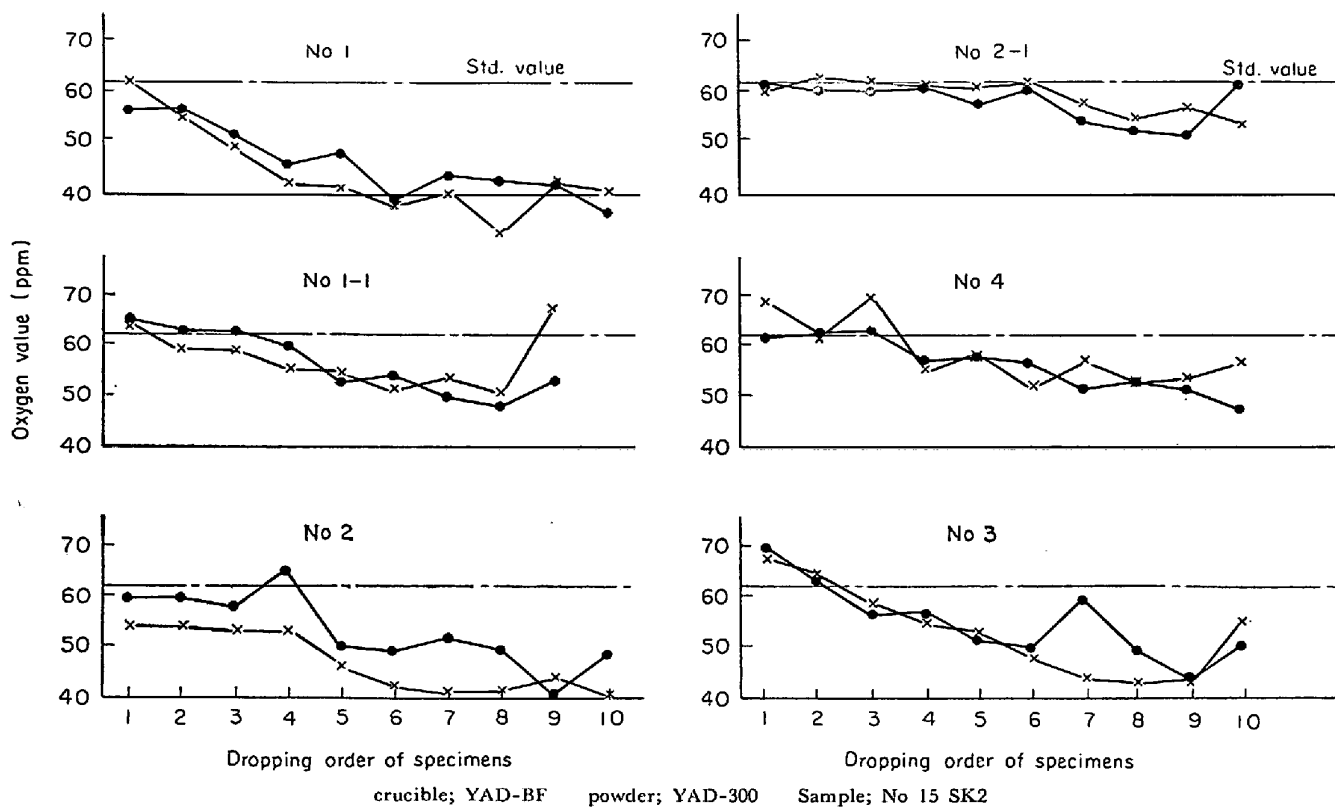


Fig. 7. Influence of the shape of graphite crucible.

Table 7. Analytical results with various kind of graphite crucibles and powders.

Graphite powder	Graphite crucible	Sample No 15. SK2 (Std. value) (64ppm)				Sample No 4. SUS304 (Std. value) (74.2ppm)			
		<i>n</i>	\bar{x}	R_{max}	σ	<i>n</i>	\bar{x}	R_{max}	σ
			ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm
YAD-AF 300	YAD-BF	9	52.9	19	—	9	75.5	20	—
	PCI-BF	10	54.5	15	—	6	72.1	12	—
	AL-BFG	10	62.8	9	2.7	9	76.5	6	1.7
YAD-AF 200	YAD-BF	9	57.8	19	—	—	—	—	—
	PCI-BF	10	58.3	19	—	—	—	—	—
	AL-BFG	9	66.6	8	2.2	—	—	—	—
SP-2	YAD-BF	10	64.1	6	1.9	9	74.0	7	2.1
	PCI-BF	9	64.0	9	2.9	—	—	—	—
	AL-BFG	10	61.7	8	2.4	—	—	—	—

に溶解するようになることがみられる。しかし所定含有比の15~25%のSnを添加したのも、るつぼ、粉末材質、その他分析条件が変わると不十分な結果しか得られないことがあったので、断面形状とC含有率との関連性を調査した。Fig. 10, Table 8に示すように良好な結果の得られた場合は、試料が均一に溶解し、C含有率も変動が少なく飽和値に維持されていることが推察できる。一方、分析値が低値でバラツキが大きくCO抽出が不完全であった場合は、投入した試料が溶鋼に十分に溶解混合せず2層に別れたり、塊状で残留し薄片状の黒鉛が析出する。C含有率も、上下各位置によつて大き

く異なり、とくに中央の薄片状部分ではC含有率が高く、50%近くまで達している。分析初期の試料はSn、およびCが完全に溶解し均一層を形成するが、分析が進むにつれて上記のバランスが崩れC含有率の高い薄片状の部分が析出して、以後の試料も下部の溶湯と混合せず不完全溶融状態になったと考えられる。

3.5 特定鋼種への適用

前項までのSnフラックス法、黒鉛るつぼ、粉末などの検討結果に基づき、真空溶融法でもCOガスの反応、抽出に問題のある高Mn、Al含有鋼、高Ti含有鋼、高S含有鋼、低酸素含有鋼さらにNi基高合金材料への

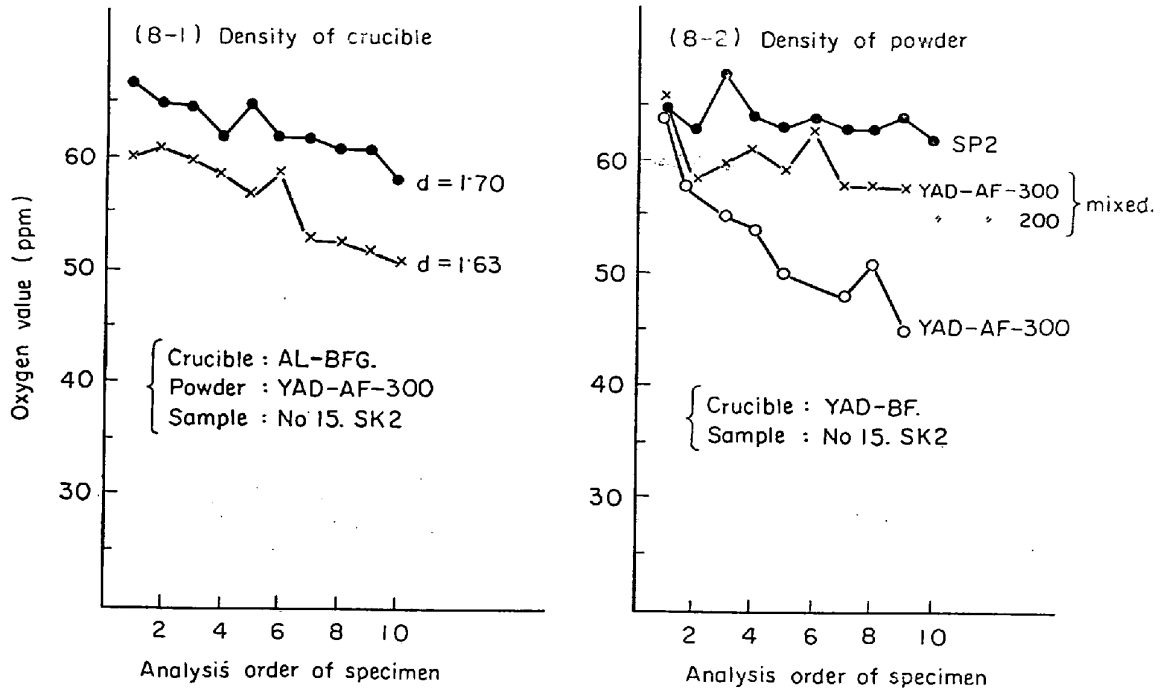


Fig. 8. Influence of bulk density of graphite on the determination of oxygen.

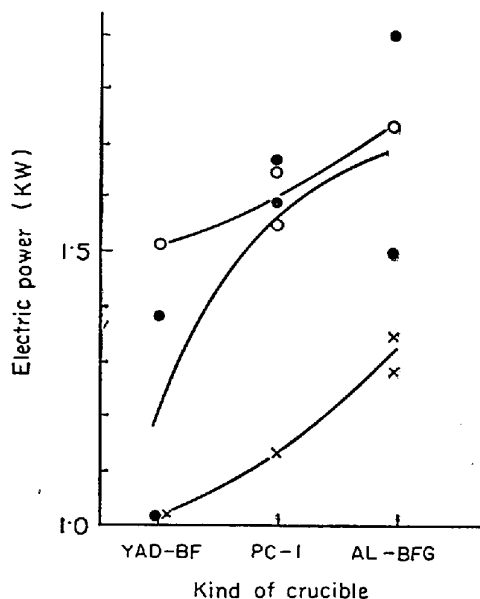


Fig. 9. Variation of electric power with the kind of graphite crucibles and powders.

適用を試みたので結果を以下に記す。

3.5.1 高 Al または高 Mn 含有鋼

前述の Sn フラックス法の項からも明らかのように、Al 1.6% の Nimonic 90 (類似), Mn 1.6% の En 15 までは試料投入順に O 分析値が低下することもなく良好な結果を示すが、Mn 3.2% の Inconel Metal Filler 82 (類似) では低減傾向がみられた (Fig. 4)。

これは Mn 含有率が高いため、連続投入すると Mn の蒸発量が多く炉管壁などへの蒸着量が増加するためと

考えられる。連続分析する場合は、高 Mn 試料の分析後、低 Mn 試料を 2 個以上分析し溶鋼を希釈して再度分析するか、あるいは日を替えて分析した結果、良好な再現性が得られた (Table 9)。

3.5.2 高 S 含有鋼

真空溶融法では快削鋼など S を多量に含有する鋼種を分析すると CS_2 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⁹⁾。本装置でも同様な現象の起こる可能性があるため抽出系と分析系との間に Fig. 1 に示した液体酸素トラップを付属して分析を行ない真空溶融法と比較して Table 10 の結果が得られた。また、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し、分析系で酸化、測定したが何の反応もみられなかつた。硫化物の発生、抽出がなかつたこ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よ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、約 0.5% までの範囲ではいおうが悪影響を与えることがないと考えられる。

3.5.3 高 Ti 含有鋼

超合金を含め特殊鋼には Ti を添加することが多い。本法の原理による金属 Ti の O 分析については、Fe-Sn 浴を使用する方法¹²⁾により満足すべき結果が得られている。この場合 Ti 量は溶湯の 9% 以上になっている。また本報でも前述の Fig. 4 のように 2~3%Ti を含有する Nimonic 90 (類似) で良好な値が得られている。

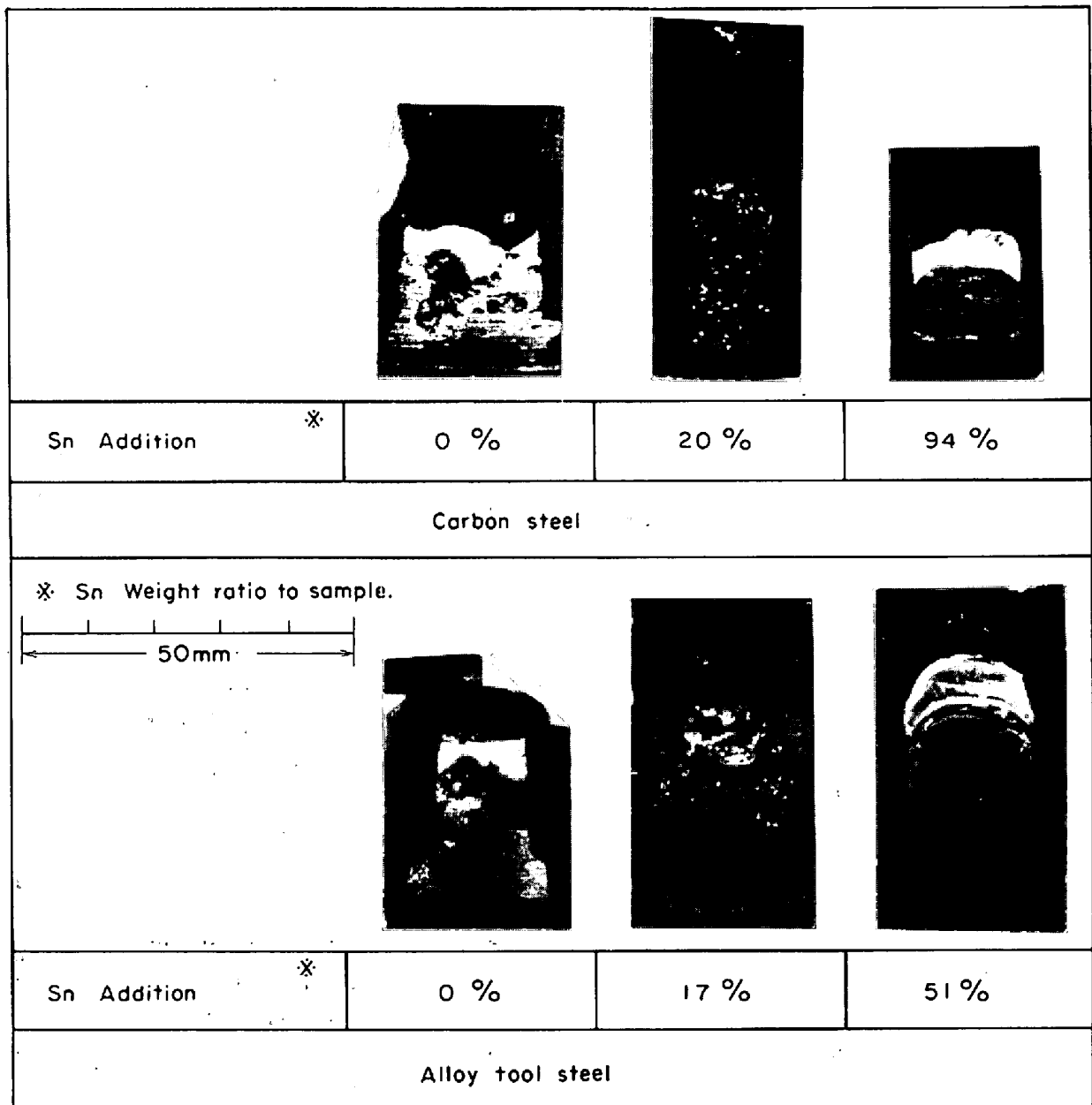
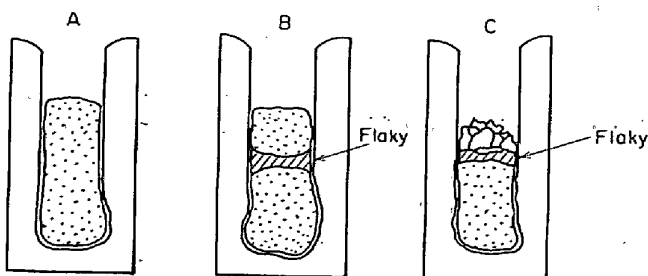


Photo. 1. Aspect of residual metal in graphite crucible.



- A; Evenly melted.
- B; Evenly melted but separated in two zones.
- C; Abnormally melted and separated in block zone and even zone.

Fig. 10. Aspect of residual metals in graphite crucible.

特殊鋼, 超合金は一般に上記 Ti 含有率を越えることがないので, ほとんど問題なく分析できると考えられる.

3.5.4 低酸素含有鋼

O 含有率が 10ppm 程度の試料では, その試料調製時の研磨材などによる汚染, あるいは, 分析時のブランク値などが誤差の原因となる可能性がある. 研磨材などによる汚染を除くため, 試料はカーボランダム研磨紙 (No 400) で研磨した後, 電解研磨で仕上げた. また, ブランク値低減のためのつぼ空焼き時間を延長して, 3hr00 min~3hr 40 min とし, 分析時の空試験値 1.5~2.5 カウント/min (1カウント=0.5 μ g 酸素) が得られた. 溶融助剤は, 各試料の投入前に Sn 0.4g を添加して,

Table 8. Relation of analytical results with the aspect of residual metal in graphite crucible.

Analytical results with std. sample				Aspect of crucible				
Sample	Result			With the dropping order	Aspect*	C% of residual metal		
	n	\bar{x}	R_{max}			Top	Middle	Bottom
No 15 SK2	9	52.9 ^{ppm}	14 ^{ppm}	Decrease	C	4.5	8.5	6.3
No 12 pure iron	10	245.7	18	No change	B	4.4	—	5.8
No 15 SK2	7	45.9	23	Decrease	C	4.6	48.0	—
No 15 SK2	9	58.8	6	No change	A	5.1	5.0	5.0
No 4 SUS304	10	66.4	16	Decrease	C	5.1	22.1	7.7
No 15 SK2	6	48.0	15	〃	C	6.2	36.1	8.9
No 15 SK2	7	50.0	19	〃	C	6.4	46.9	8.3

* Refer to the symbol in Fig. 10

Table 9. Reproducibility of oxygen value for Inconel Metal Filler 82 (modified). (Containing 3.2% Mn)

Unit ; ppm

Sample No	1	2	3	4	5
1	37.7	44.5	25.8	33.5	16.6
2	36.5	39.4	27.9	32.5	12.7
Difference	1.2	5.1	2.1	1.0	3.9

* Second specimen was inserted after two samples of low Mn % analysed following to the first one.

あらかじめ脱ガスすることとした。純鉄をはじめ、高速度鋼、Ni 基超耐熱合金について得られた結果を Table 11 に示したが、分析精度も良好であり、真空溶融法による分析値ともよく一致している。

3.5.5 Ni 基高合金材料

実験溶解材などについて適用限界を求めるため、連続繰返し分析を行なった結果はすでに Fig. 4, Table 11 に示したとおりである。

Mn 3.2% の Inconel Metal Filler 82 (類似) では投入順に分析値の低減傾向がみられるが、Al 1.6% の Nimonic 90 (類似) では良好な再現性が得られている。さらに、前者については連続分析せずに、低 Mn 鋼試料と交互に分析するなど溶鋼を希釈したり、日を替えて分析すると再現性が回復することがわかった。(Table 9) 他の鋼種についても同一試料を独立2回繰返し分析した結果を Table 12 に記したが、いずれの鋼種も再現性よく分析できることがわかった。

Table 10. 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 ₂ trap	Mean value	Standard deviation	mean value
S 6	AiSi 416	0.84%	0.489%	1.7	0.30~0.40 g	Use No	41.2 ppm 40.8 ppm	1.7 ppm 1.4 ppm	39.6 ppm
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

Table 11. Determination of samples with less amounts of oxygen.

Mark	Kind of steel	Proposed method		Vacuum fusion method	
		Average \bar{x}	std. dev. σ	Average \bar{x}	std. dev. σ
	Pure iron	4.3 ($n = 7$)	0.2	5.1*	0.7*
V	"	12.1 ($n = 7$)	1.0	12.7	1.6
9	SKD 1	11.4 ($n = 11$)	0.3	11.8	1.1
	SKS 2	8.0 ($n = 8$)	0.7	—	—
	Nimonic 90 (modified)	9.5 ($n = 10$)	1.3	—	—

* Quoted from literature.¹³⁾

Table 12. Reproducibility of oxygen value for Ni base high alloy.

Kind Sample. No		Unit ; ppm								
		JIS NCH 1			20Ni-5Mo-Fe Series			20Mo-W-Ni	Nimonic 90	
		1	2	3	1	2	3	1	1	2
1	78.9	112.2	7.1	13.0	64.2	26.3	9.8	16.1	10.8	
2	80.3	105.4	4.7	13.0	61.6	22.2	11.7	18.4	15.3	
Difference	1.4	6.8	2.4	0	2.6	3.8	1.9	2.3	4.5	

* Each analysis was performed independently in different operation.

3.5.6 各鋼種への適用結果と真空溶融法との比較

上記の実験結果から、本方法の適用範囲と分析精度を求め、真空溶融法と比較して Table 13 に示したが、ほとんど全鋼種とも真空溶融法とよく一致した結果が得られ、また、分析精度も同等またはより良好であることがうかがわれる。

4. 考 察

4.1 Sn 添加の効果

Sn を浴またはフラックスとして添加すると、溶融試料から 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。通常 CO ガス抽出を妨害する要因として、溶湯の粘度、黒鉛の析出、CO ガスと金属蒸気の反応、炉管壁などの金属蒸着膜の CO 吸着などがあげられるが、おもな理由として、a) 溶湯の状態が試料のみの場合と異なること、および b) 蒸発した Sn が Al, Mn を含む金属蒸着膜の CO 吸着を防止することの 2つがあげられる。

4.1.1

まず、Sn 添加によるるつぼ溶湯の変化をみると (Photo. 1) Sn を使用しない場合は、溶湯内部に未放出の気泡を内包し、るつぼ壁および底部の侵食が激しく、しばしば破れて溶湯の流出がみられた。一方、Sn を添加するとフラックスとして使用した場合はもちろん、浴とし

て計 2g 程度しか使用しなかつた場合でも残留金属の状態が異なり、金属光沢が失われ、気泡の残留がみられず、るつぼの侵食も明らかに減少している。

分析時の Sn のるつぼ内における状態を考えると、試料と均一な溶湯を形成するが、Sn は C 溶解度を減少せしめるので¹⁴⁾¹⁵⁾、C 飽和量も (Table 8) 試料のみ溶解した場合より少なく粘性が低下し、流動性が増加するものと考えられる。またるつぼの侵食が少ないので過飽和黒鉛の量が少なく均一に分散するので、薄片状に析出して投入試料の十分な溶解混合を妨害することがなくなる。これらは、試料から発生した CO ガスの放出に有利な現象であり Table 4 にみられるように、試料のみ溶解、分析した場合の分析値の変動が Sn 添加溶解によって減少し、安定した分析値を示すようになることから理解できる。

4.1.2

また、金属蒸着膜による CO 吸着の防止については、高 Al, Mn 鋼の分析時、Sn 浴法では CO 抽出が不完全であるが、Sn フラックス法で安定した精度のよい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 を同時に添加すると、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。すなわち、Sn 蒸気が十分に発生して、炉管内壁、試料導入管などの Al, Mn の蒸着凝縮部を覆い、あるいは不

Table 13. Comparison of the proposed method and the vacuum fusion method for special steels.

Unit : ppm, $n \geq 10$

Mark	Kind of steel	Remark	Proposed method*		Vacuum fusion method*	
			Mean value	Standard deviation	Mean value	Standard deviation
12	Pure iron		238.4	2.7	232.3	7.5
13	Pure iron		59.3	2.5	61.3	3.0
V	Pure iron		12.1	1.0	12.7	1.6
K	Carbon steel		91.8	0.5	94.7	—
10	JIS S15CK		53.0	0.8	52.2	2.5
3	JIS S35C	0.7% Mn	63.0	2.6	65.5	3.3
14	JIS SACMI	0.6% Mn 0.9% Al	30.4	2.3	29.6	3.0
5	En 15	1.6% Mn	50.7	2.5	51.2	1.4
9	JIS SKD1		11.4	0.3	11.8	1.1
20	JIS SKS2		8.0	0.7	—	—
4	JIS SUS304	1.2% Mn	71.7	3.6	74.2	3.5
A	JIS SUS316	1.6% Mn	146.4	10.0	152.0	—
2	50% Ni-Fe Alloy		190.0	7.7	196.6	6.6
A4	Ni, Fe, Co Heat resisting alloy		21.6	1.2	22.6	—
A3	21-4N heat resisting alloy steel	10.0% Mn	53.6	4.1	—	—
	Nimonic 90	1.6% Al	9.5	1.3	—	—
S6	AISI 416	0.8% Mn 0.49% S Mn/S=1.7	40.9	1.4	39.6	—
S9	AISI 416	1.3% Mn 0.39% S Mn/S=3.2	78.7	6.1	—	—
S20	AISI 416	0.9% Mn 0.31% S Mn/S=2.8	20.5	1.8	19.9	—
S10	AISI 303	1.6% Mn 0.46% S Mn/S=3.5	25.2	2.6	23.4	3.7

* Each specimen was analysed independently in different operation.

活性化するため、CO 抽出が完全に行なわれるものと考えられる。

4.2 黒鉛るつぼ、粉末の影響

アルゴン流動法による酸素分析では、酸素含有率が相当高くなければ激しいボイリングによる溶鋼の攪拌は起こらない。これは溶湯中のCとOの拡散速度がCO生成反応の律速段階となることを意味する¹⁶⁾が、この場合、溶湯のC濃度が最適であることが望ましい。すなわち、濃度が低ければOの還元速度が遅くなり、過飽和であると前述のC濃化層の析出、粘性の増加をもたらす分析値に悪影響を与える。このようにるつぼ内溶湯を均一な流動性のある最適状態に保持するためには黒鉛るつぼ、粉末の材質、形状およびその加熱状態が大きな要素である

ことがわかる。

これらの点に関連して実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) るつぼ位置は「下」で分析値がやや良好になり、所要電力が大きい。
- (2) るつぼの形状は肉厚で内径の小さい深いNo2-1が良好な分析値を示し、所要電力が大きい。
- (3) るつぼは比重の大きいAL-BFGによつて、精度のよい分析値が得られ、所要電力も大きい。
- (4) 粉末では、比重、粒度ともに大きいSP2の使用によつて良好な分析結果を示し、大きい電力を要した。

このように、良好な分析結果を得るための共通項目と

して、るつぼ、粉末が同じ空間、容積を占める条件の下では、電力の大きいことがあげられる、一定の分析温度、1850°Cに保持するための電力が条件によつて増加することは、測温点以外の広範囲まで高温部が広がることを意味する。これは、るつぼ系がアルゴン流によつて常に冷却されていることから達成すべき必要条件と思われる。このようにして、全体の熱容量が大きくなり、るつぼの温度勾配がなくなるので、試料投入時の局部冷却によるC濃化層の析出、および、それにとまらぬ不完全溶解なども防止されて、良好な分析結果につながるものと考えられる。

5. 結 言

アルゴン流動クーロン測定法による特殊鋼の酸素分析方法を検討しつぎのような結果になつた。

- (1) 溶融助剤として Sn を使用し、各試料ごとに、重量比 15~25% (試料 2g に対し、約 0.3~0.4 g) を添加する Sn フラックス法によつて良好な結果が得られた。
- (2) 黒鉛るつぼ、粉末などの材質、形状の検討から、るつぼを含めて加熱系全体の熱容量が大きく、投入試料全量が均一に高温に保持できる条件を選定する必要があることが明らかになつた。
- (3) 高 Al, Mn 含有鋼, 高 Ti 含有鋼, 高 S 含有鋼, 低酸素含有鋼, および Ni 基高合金材料の分析方法を検討し、精度のよい分析値が得られた。適用範囲は普通鋼をはじめ、特殊鋼および Ni 基高合金材料の大部分にわたり真空溶融法とも一致し、精度のよい分析値の得られることが明らかになつた。

本研究の報告に際し、発表をご許可下さいました特殊製鋼(株)研究所、石川英次郎所長ならびに種々ご協力をいただきました。国際電気株式会社、伊原卓、星野清両氏に深謝いたします。

以上

文 献

- 1) B. D. HOLT and H. T. GOOD: Anal. Chem., 35 (1963), p. 1510~1513
- 2) J. HANCARD, et al.: Revue de Metallurgie, 57 (1960), p. 911
- 3) 後藤, 池田, 大沼: 鉄と鋼, 50 (1964) 2, p. 2126
- 4) V. A. FASSEL and W. A. GORDON: Anal. Chem., 30 (1958), p. 179~182
- 5) K. ABRESCH and H. LEMM: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959) 1/6
- 6) 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 57 (1971) 9, p. 1543~1552
- 7) 小泉, 津金, 鎌倉: 鉄と鋼, 50 (1964) 6, p. 788, 925
- 8) A. L. BEACH and W. C. GULDNER: Anal. Chem., 31 (1959) 10, p. 1722
- 9) 沢: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 567, 672
- 10) H. L. HAMNER and R. M. FOWLER: J. Metals, (1952) Dec., p. 1313
- 11) N. LOUNAMAA, J. U. AASS, J. KÜHNE, and T. PERSSON: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 267
- 12) 小野, 星野, 伊原: 分析化学, 21 (1972) 7, p. 901
- 13) 神森, 山口, 鈴木: 学振第19委, 19 No 8907 (ガス 390) (1969)
- 14) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 841
- 15) "Electric Furnace Steel making" ASME (1962) [John Wiley & Sons Inc.,] (New York)
- 16) N. BIRKS and D. BOOTH: JISI, 204 (1966) April, 340