

## 技術報告

UDC 543.272.1 : 669.787 : 669.15'74-194 : 669.15'71-194 : 669.14.018.8

不活性ガス融解電量法による高マンガンまたは  
高アルミニウム含有ステンレス鋼中の酸素連続定量法\*

高張 友夫\*\*・小坂 正剛\*\*・田上 哲也\*\*

Successive Determination of Oxygen in Stainless Steels Containing  
High Manganese or High Aluminium by the Argon Carrier Coulometric Counting Method

Tomoo TAKAHARI, Masayoshi KOSAKA, and Tetsuya TANOUÉ

## Synopsis:

A study was made of the successive method of correct determination of O in stainless steels containing high Mn (9-10%) or high Al (2-3%) by Ar carrier coulometric counting method. The analytical values decreased in the order of specimens dropping. The accurate values were obtained when the concentration of Mn or Al in bathes were less than 3% and 1.2% respectively. Allowable evaporation concentration of Mn was under 0.5% in order to determine oxygen content accurately. The effect of evaporated Al was not confirmed because of its small amounts. According to the above results, it was confirmed that correct determination of O could be made by limiting in number of specimens thrown into a bath or by controlling the concentration of Mn and Al to be less than 3.5% and 1.2% respectively by dilution of specimen with carbon steel. The concentration of Mn or Al was calculated by the following equation;

$$\text{Mn or Al}(\%) = \frac{\text{amounts of Mn (or Al) in a bath(g) + [concn. of Mn (or Al) in specimen}(\%) \times \text{wt. of specimen(g)} \times 0.01]}{\text{total wt. of metals thrown into a bath(g)}} \times 100$$

$$\text{Total wt. of metals(g)} = \text{wt. of carbon steel(g)} + \text{wt. of specimen(g)} + \text{wt. of Sn} \times 0.81.$$

## 1. 緒 言

鋼中の酸素を分析する場合、不活性ガス融解法では、アルゴンガスなどの不活性ガスが装置内に常圧で満たされているため、マンガン、アルミニウム、クロムを炭素鋼にくらべて多く含んでいるステンレス鋼でも、すずを添加すれば正確な分析値が得られる。しかし、さらに高濃度のマンガンやアルミニウムを含んだ鋼では、連続して分析すると低目の値が得られるなどの問題のあることが指摘されており<sup>1)2)</sup>、この対策として津金ら<sup>2)</sup>は、3.2%のマンガンを含んだニッケル基高合金鋼について浴を希釈したり、日をかえて分析する方法を推しているが、マンガンやアルミニウム濃度のより高い場合への具体的な適用法についてはのべていない。ところが最近、オーステナイト系の高マンガンステンレス鋼 (Mn 9~10% 含

有) や自動車排ガス処理用の高アルミニウムステンレス鋼 (Al 2~3%含有) などのより一層高濃度のステンレス鋼中の酸素を分析する頻度が高くなってきた。このため、マンガンやアルミニウム濃度に無関係に正確な酸素分析値の得られる分析法をつくる必要を生じた。そこでまず、金属浴中のこれらの元素の許容濃度限界を明確にし、さらに連続して分析するときの酸素分析値の低下が真空溶融法と同じ原因によるものかいなかをしらべるため、抽出系各部のこれらの元素の蒸着量をしらべた。これらの結果を用いて、金属浴に連続投入可能な試料数およびその中のマンガンおよびアルミニウム濃度を希釈するための希釈材の投入間隔を、試料中のマンガンおよびアルミニウム含有率を用いて、あらかじめ計算で求める方法を検討した。

\* 昭和50年12月25日受付 (Received Dec. 25, 1975)

\*\* 新日本製鉄(株)光製鉄所研究室 (Research Laboratory, Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Shimata Hikari 743)

## 2. 試薬および装置

### 2.1 分析装置

クーロマチック“O”VK-2C型 国際電気(株)製  
アルゴンキャリア方式 測定範囲：0.0005% 以上  
分析時間：80~300sec, 測定精度(C.V.)：±5~±20%  
表示方式：デジタル表示

光高温計：M202型, 北辰電機製, 測定範囲：700°C  
~3000°C

### 2.2 試薬

五酸化よう素 (14~30メッシュ粒状)：CO分析用吸収液：過塩素酸バリウム 50g を水にとかし、イソプロピルアルコール 25ml を加え、水で 1l とした。

アルゴンガス：日本酸素製, 公称純度 99.9995% 金属すず(粒状), 五酸化りん, テオ硫酸ナトリウム, 炭酸バリウムは試薬特級を, その他の試薬は 1 級品を用いた。

## 3. 供試料および分析条件

### 3.1 供試料および試料調製法

供試料のうち, 高マンガンステンレス鋼としては, YUS 120 (新日鉄規格) を, 高アルミニウムステンレス鋼は, 実験室で溶製したものを, また比較材として SUS 304 を用いた。希釈材として用いた炭素鋼を含め, これらの試料の化学組成を Table 1 に示す。これらの表面を, 150 番の炭化けい素系研磨紙で研磨後, クリッパーで切断し, さらに切断面を同じ研磨紙を用いて研磨し, エチルエーテル中で超音波洗浄を 2 回行ない, ドライヤーで冷風乾燥して酸素分析用試料とした。

### 3.2 分析条件

(1) 脱ガス時

装置安定時間：30 min 以上, 脱ガス時のアルゴン流量：1200 ml/min 脱ガス温度 2000°C

(2) 分析時

分析温度：1850°C, 分析時のアルゴンガス流量：600

ml/min 五酸化よう素：160°C に加熱

ガス抽出時間は, 分析カウンターの値が空試験値と一致するまでとした。

## 4. 新分析操作

不活性ガス融解電量法による酸素分析装置の標準操作に従って準備後, 約 2000°C で 3 min 間黒鉛るつぼを空焼きする。温度を 1850°C まで下げ, 試料投入器より炭素鋼 0.5g とすず 0.4g を投下して金属浴をつくる。アルゴンガス流速を 600 ml/min となるように設定しステンレス鋼を投下しカウンターを動作させる。同一るつぼ中に試料を連続投下して酸素分析を行なうために, (1) および (2) 式を用いて金属浴中の計算値としてのマンガン濃度が 3.5% 以下, アルミニウム濃度が 1.2% 以下となるように, すずと炭素鋼をステンレス鋼試料の間にはさんで投下する。各試料ごとのカウンター値から常法により酸素含有率を求める。

Mn または Al 濃度 =  
(%)

$$\frac{\text{浴中に存在する Mn 量 (g) + } \left[ \frac{\text{投入試料の Mn 濃度 (\%)}{\text{試料重量 (g)} \times 0.01} \right]}{\text{浴中に投入された金属の総重量 (g)}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\begin{aligned} & \text{浴中に投入された金属の総重量 (g)} \\ & = \text{炭素鋼 (g)} + \text{ステンレス鋼 (g)} \\ & + \text{すず (g)} \times 0.81 \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Table 1 の試料の場合には, ステンレス鋼試料, すずおよび炭素鋼をつぎの順序で投入することにより, 金属浴中のマンガン濃度とアルミニウム濃度を抑えることができた。カッコ内の数字は試料番号を示す。

ステンレス鋼(1)→すず→ステンレス鋼(2)→すず→炭素鋼→すず→ステンレス鋼(3)→すず→ステンレス鋼(4)→すず→炭素鋼→すず→ステンレス鋼(5)

Table 1. Chemical composition of the samples (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	[O] <sub>ppm</sub>
YUS 120	0.12 0.13	0.51 0.45	9.60 9.42	0.033 0.031	0.003 0.002	2.65 2.60	16.8 16.2	1.1 0.9	— —	71 60
High Al Stainless steel	0.18	0.10	0.12	0.020	0.009	0.10	21.8	—	2.40	21
SUS 304	0.065	0.60	1.39	0.022	0.009	9.65	18.6	—	—	122
SWRS 82 Carbon steel	0.82	0.22	0.50	0.011	0.008	—	—	0.02	—	28

“YUS” is the standards in Nippon Steel Corporation.

## 5. 実験結果

### 5.1 ガス抽出温度の影響

高マンガンステンレス鋼および高アルミニウムステンレス鋼中の酸素を定量する場合、試料投入量が多くなるに従って低値となる原因の一つとして適正な抽出温度を用いていないためと考えられた<sup>3)</sup>ので、ガス抽出温度と酸素分析値の関係をしらべた。抽出温度としては、1800°C、1900°C および 2000°C の三種類について検討した。2000°C 以上では空試験値が増大するために検討しなかつた。ステンレス鋼試料とすずを 6~7 試料連続投入して各試料の酸素分析値を求めた結果を Fig. 1 に示す。これから、高マンガンステンレス鋼および高アルミニウムステンレス鋼とも、いずれの温度でも投入順に酸素分析値が低値を示し、高温になるほどその低下の割合が大きくなることを確認した。ただし、SUS 304 はいずれの抽出温度でも低値を示すことなく良好な結果が得られた。これは津金ら<sup>2)</sup>の結果と一致している。

以上の検討結果からガス抽出温度としては比較の変動の少ない 1800°C 付近を用いることにした。

### 5.2 金属元素の浴中濃度の影響

Fig. 1 の実験に用いた連続分析後の金属浴中のマンガン濃度を分析したところ、高マンガンステンレス鋼では

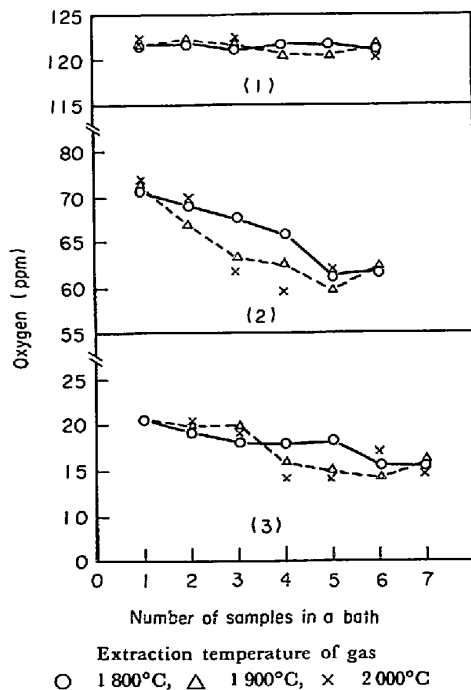


Fig. 1. Relation between the analytical results of oxygen and the number of samples thrown into the bath.  
(1) SUS 304 (2) YUS 120 (3) High Al stainless steel

4.3% であつたのに対して SUS 304 では 0.73% であつた。同様にアルミニウムを分析したところ、高アルミニウムステンレス鋼を投入したるつぼでは 1.48% であつたのに対し、SUS 304 ではほとんど検出されなかつた。このことから金属浴中のマンガンおよびアルミニウム濃度が低ければ、SUS 304 と同様に良好な酸素分析値が得られると考えられた。そこで試料を連続投入したときのつぼ内のマンガン、アルミニウムおよびクロム濃度と酸素分析値の関係をしらべた。すなわち、高マンガンまたは高アルミニウムステンレス鋼とすずを炭素鋼とすずの金属浴中へ順次投入して、浴中のマンガン濃度を 1% から 5% まで、アルミニウム濃度を 0.8% から 1.5% まで、クロム濃度を 3% から 8% まで変化させこのおのおの試料の酸素を定量した。1g の YUS 120、1個を 2g の炭素鋼および 0.5g のすずでつくつた金属浴に投入後分析すると浴中のマンガン濃度は約 2.7% となるため、これより濃度の高いところでは、さらに YUS 120 試料を投下して、試料 1 個の場合、2 個の場合と順次 4 個まで投下したるつぼをつくり、おのおの試料の酸素分析値を求めた。また、マンガン濃度が約 2.7% より低いところでは炭素鋼の投入量を多くして、その濃度を低くした浴をつくつた。その結果を Fig. 2 に示す。2 個以上連続投入した場合の酸素濃度は、最後に投入した試料の値を用いた。各るつぼ中のマンガン濃度は、アルカリ浴融後過硫酸アンモニウム酸化亜ひ酸ナトリウム滴定法<sup>4)</sup>によつて定量した。これから金属浴中に 3% までのマンガンが含まれていても再現性のよい高い酸素分析値の得られることがわかつた。マンガンの場合と同じようにして、高アルミニウムステンレス鋼を用いたときの浴中アルミニウム濃度と酸素分析値の関係をしらべた結果を Fig. 3 に示す。

これから浴中のアルミニウム濃度が 1.2% までは、酸素分析値はより正確な値を示すことを確めた。

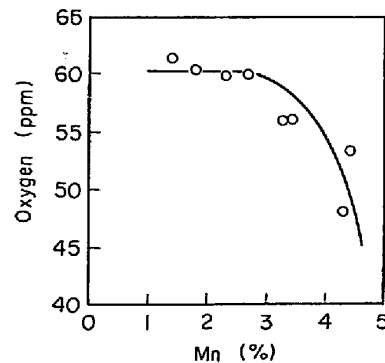


Fig. 2. Relation between apparent O contents in the samples and Mn concentration in the bathes.

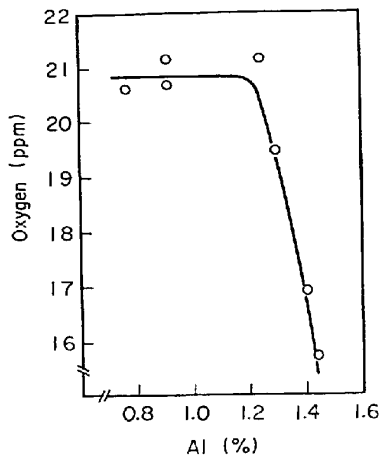


Fig. 3. Relation between apparent O contents in the samples and Al concentration in the bathes.

Table 2. Relation between added and retained amounts of tin in the bath.

Kind	Sn	
	added (%) A	retained (%) B
High Mn stainless steel	25.3	21.3
	26.3	21.9
	25.8	20.6
High Al stainless steel	25.6	19.3
	26.1	20.7
	26.4	21.6
Mean	25.9	20.9
Retained in the bath ( $\frac{B}{A} \times 100$ )		80.6

つぎに浴中のクロム濃度と酸素分析値の関係を求めるために、SUS 304 を用い、1個から6個まで投入した場合の6種類の浴をつくり、この中のクロム濃度と酸素分析値の変化をしらべた。その結果、浴中のクロム濃度が3.1%から7.4%まで変化しても酸素分析値は122, 124ppm とほぼ一致した値を示した。

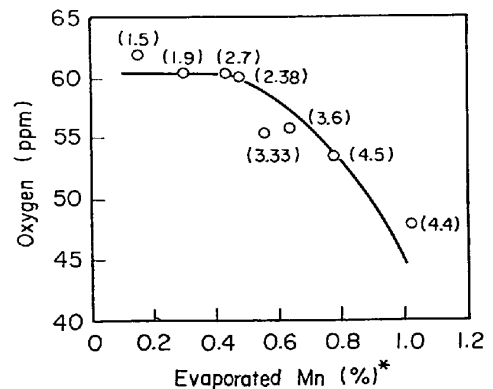
### 5.3 金属元素の蒸発量の影響

後述するように金属浴中で溶解したマンガンおよびアルミニウムは、一部がアルゴンガスとともに持ちさらされて、蒸着膜として析出するが、大部分は浴中にとどまっていると考えられる。浴中で溶解したこれらの元素量は4の(1)および(2)式から計算できる。実際に蒸発した量を正確に把握することは難かしいので、上記計算値と浴中に実際に含まれているマンガンやアルミニウム量の差を蒸発量として、これと酸素分析値の関係を検討した。この濃度を計算するとき、(2)式に示したように試料中のすずの重量は鋼種に無関係に投入量の81%が金

属浴中に留まるものとして計算した。Table 2に投入したすず量の、投入した全金属量に対する割合と浴中に残ったすず分析値を比較した結果を示す。高マンガンステンレス鋼でも、高アルミニウムステンレス鋼でも、すずは約81%が浴中に残った。この他、マンガン、クロム、鉄、アルミニウムも蒸発するため浴中の金属重量は計算値より小さくなるが、その程度は僅かであるため蒸発しないものとして計算した。このようにして求めたマンガン蒸発量(百分率に換算)と酸素分析値の関係を Fig. 4に示す。これから蒸発量が0.5%以上になると酸素分析値が低くなることがわかった。アルミニウムは(1)式より求めた計算値と浴中の分析値の差がほとんどないため蒸発量と酸素分析値の相関は得られなかった。

### 5.4 金属浴中のマンガンおよびアルミニウム濃度の希釈の効果

(1)式から求めたマンガンおよびアルミニウムの計算値は蒸発量と浴中に残存する量の和を示している。そこ



\* evaporated Mn=calculated value from equation (1)  
-retained values in the bath.

Fig. 4. Effect of concentration of evaporated Mn for oxygen determination. Numbers in the figure mean the Mn content in the bathes.

Table 3. The analytical results of oxygen by the recommended method.

Sample No.	High Mn stainless steel (Mn 9.42%)		High Al stainless steel (Al 2.40%)	
	Oxygen found %	Mn %*	Oxygen found %	Al %*
1	61	2.6	22	0.6
2	58	3.5	21	0.9
3**	—	2.7	—	0.7
4	60	3.3	22	0.9
5	57	3.8	22	1.0
6**	—	3.2	—	0.9
7	59	3.5	20	0.9

\* These values mean the added amounts of Mn or Al which are calculated from the equation (1).

\*\* Carbon steel used as dilutant (oxygen contents 29 ppm)

で Fig. 2~Fig. 4 の結果からマンガンは 3.5% 以下、アルミニウムは 1.2% 以下であれば、より正確な酸素分析値が得られるものと思われる。これを確認するためにマンガンおよびアルミニウム含有量の少ない炭素鋼をステンレス鋼試料の間にはさんで投入して、金属浴中のマンガンまたはアルミニウムを希釈しながら酸素分析を行なった。その結果を Table 3 に示す。これからマンガンのついては 3.8% 以下、アルミニウムについては 1% 以下であれば、ほぼ正しい酸素分析値の得られることがわかった。しかし、酸素分析値の変動をさらに小さくするにはマンガン 3.5% 以下に抑える必要があると思われる。

### 5.5 分析精度

4 の分析操作に従って高マンガンおよび高アルミニウムステンレス鋼を連続分析したときの酸素分析値の変動を Table 4 に示す。このように炭素鋼を希釈材として金属浴中に添加することにより、再現性よく比較的正しい酸素分析値を連続して得ることができた。このとき

Table 4. Reproducibility of oxygen contents in the samples by the recommended method.

Exp. No.	High Mn stainless steel (Mn 9.42%)			High Al stainless steel (Al 2.40%)		
	1	2	3	1	2	3
Sample No.						
1	61	61	61	21	22	22
2	58	59	61	22	22	21
3*	—	—	—	—	—	—
4	60	61	61	21	22	22
5	57	59	60	21	19	22
6*	—	—	—	—	—	—
7	59	58	58	19	21	20
X	59	60	60	21	21	21
R	4	3	3	3	3	2
$\sigma$	1.6	1.3	1.3	1.1	1.3	0.9
C. V. %	2.7	2.3	2.2	5.3	6.1	4.2

\* Carbon steel used as dilutant (Oxygen contents 29 ppm)

Table 5. Added and retained amounts of Mn and Al in the bath after throwing the final samples which are No. 7 in the Table 4.

Exp. No.*	Mn (%)			Al (%)		
	1	2	3	1	2	3
Added**	3.5	3.6	3.8	1.0	0.9	0.9
Retained***	3.1	3.2	3.3	1.1	1.0	1.0

\* Exp. No. are corresponded to those in Table 4.

\*\* The values calculated from equation (1).

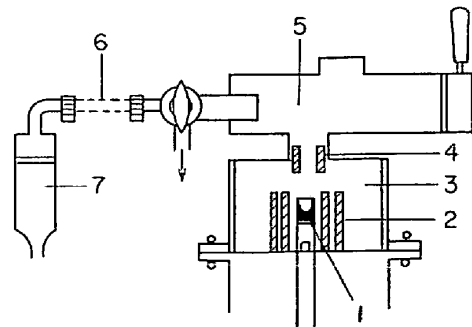
\*\*\* Analytical results of Mn and Al in the bath.

最後の試料を投入後(1)式から求めたマンガンおよびアルミニウム添加量と浴中に残った上記元素の分析値を Table 5 に示す。このように計算値の添加量と浴中の分析値がほぼ一致していることから、(1)式を用いてあらかじめ計算しておくことにより正確な酸素分析値が得られることがわかった。

## 6. 考 察

金属浴中のマンガン濃度が 3.5% 以上、アルミニウム濃度が 1.2% 以上となると酸素分析値の低くなる原因の一つは、抽出系の器壁にこれらの元素が蒸着膜をつくる際のGetter作用によるものと考えられる。これを調べるために金属浴中の各種元素のガス抽出系各部の蒸着量を測定した。蒸着物を採取した場所を Fig. 5 に、その部分におけるマンガン、アルミニウム、クロム、鉄の蒸着量と全体の蒸着量に対する割合を Table 6. に示す。参考までにニッケルについても併記した。これからマンガンは、比較的低温部である抽出炉壁および黒鉛ロート部への蒸着量がマンガン総蒸着量の 69% と特に大きかった。切換コックからダストフィルター間の蒸着物はアルゴンガスによつて抽出炉より運ばれたものと思われる。

アルミニウムは、マンガと同じく抽出炉壁および黒鉛ロート部がもつとも多く、ついで黒鉛ヒーター部にほぼ同量が蒸発されていた。マンガンは蒸着量が多いため、酸素分析値の低下はGetter作用によるものと推定されるが、アルミニウムは酸素分析値の低下が比較的大きい割合にしては蒸着量が少ない。これからアルミニウムについてはGetter作用だけでは説明がつかず、従来いわれているように高アルミニウム濃度での一酸化炭素ガス発生が抑制されるなどの原因によるものと思われる。



1. graphite crucible, 2. graphite heater, 3. gas extraction furnace, 4. graphite funnel, 5. extension for charging specimens, 6. teflon tube, 7. dust filter.

Fig. 5. Sampling positions in the gas extraction parts.

Table 6. Amounts of elements sublimated in the gas extraction parts (mg).

Sampling position	Element	Mn	Al	Cr	Fe	Ni
	Sample used	YUS 120	High Al	High Al	YUS 120	High Al
Graphite crucible		2.50 (1.4)	0.25 (0.1)	0.33 (0.9)	0.02 (0.5)	0.04 (1.2)
Graphite heater		81.30 (46.5)	4.40 (1.8)	14.80 (40.8)	1.39 (33.7)	0.52 (16.0)
Extraction furnace and graphite funnel		60.00 (34.3)	168.00 (69.0)	15.50 (42.7)	2.04 (49.5)	2.18 (67.1)
Extension for charging specimens		9.50 (5.4)	8.60 (3.5)	1.45 (4.0)	0.09 (2.2)	0.30 (9.23)
Dust filter and tefron tube after cock		21.70 (12.4)	62.00 (25.5)	4.20 (11.6)	0.58 (14.1)	0.21 (6.5)
Total amounts of sublimates (mg)		175.00	243.25	36.28	4.12	3.25

The values in parentheses are percentage of each element sublimated at the sampling position.

Amounts of samples thrown into the bath,

YUS 120; 10.475 g, high Al stainless steel; 11.179 g.

クロムについては、試料中のクロム含有量が 21.81% と高含有率にもかかわらずその蒸着量はマンガンにくらべるとかなり少なかった。鉄も蒸着量がかなり多かつた。両者とも、SUS 304 の分析結果からわかるように、酸素分析を妨害することはないと考えられる。

## 7. 結 論

本実験による結果は、つぎのようである。

(1) 炭素鋼とすずの金属浴中のマンガン濃度が計算値で 3.5% 以下、アルミニウム濃度を 1.2% 以下となるようにマンガンおよびアルミニウム含有量の大きいステンレス鋼試料の間に炭素鋼をはさんで投入することにより、正確で再現性のよい酸素分析値を連続して得ること

ができた。

(2) 不活性ガス融解法では、クロムは金属浴中に 7.4% まで共存しても酸素分析を妨害することはなかった。

(3) 不活性ガス融解分析装置の抽出系の蒸着量をしらべたところ、マンガンは抽出炉壁および黒鉛ロート部に、アルミニウムは、上記以外に黒鉛ヒーター部に多く蒸着することを確認した。

## 文 献

- 1) チタニウム協会: 金属材料の標準ガス分析方法 (1974), p. 4, p. 5, p. 53 [丸善]
- 2) 津金, 鎌倉, 青山: 鉄と鋼, 59 (1973) 12, p. 1592
- 3) 的場, 万谷: 分化 5 (1956) 171
- 4) JIS G1213 (1973)