

鋼中酸素の炉中分析法

Rapid Determination of Oxygen in Steel in Steelmaking Process

磯野 好治*
Yoshiharu Isono

永山 宏**
Hiroshi Nagayama

松本 晃**
Akira Matsumoto

内 容 梗 概

鋼中酸素を低減し鋼質の向上をはかるには、精練、造塊過程における鋼浴の脱酸管理が必要であり、鋼中酸素量の炉中分析的管理は重要な問題であるが、鋼中酸素の炉中分析法として従来の定容測圧法は分析所要時間の点で不十分である。このため各種の迅速分析法および装置について調査、検討を重ねてきた。このたび国際電気株式会社製常圧溶融電気伝導度式装置について各種鋼試料の定量条件を検討した結果、黒鉛ルツボにスズを添加して抽出することにより試料入手後 10~13 分で分析できるようになり炉中分析が可能となったのでその概要を述べる。

1. 緒 言

鋼中酸素は製鋼工場における鋼材廃却の一大原因をなしている砂かみ、砂きず、非金属介在物などのいわゆる酸化物系介在物の母胎をなすものであり、したがって酸化物系介在物を低減し、鋼質の向上をはかるためには、精練、造塊過程における鋼浴の脱酸管理が重要な問題である。このため製鋼過程における鋼中酸素を炉中分析的に管理することが要望されている。

製鋼過程において、鋼浴中の酸素量は出鋼後さまざまな増減過程を経て鋼塊内にはいり、酸化物系介在物の母胎となる。したがって出鋼前の鋼浴中酸素量が低くても必ずしも鋼塊内の酸素量、酸化物系介在物量が低いとは限らないが、第 1 段階として、出鋼前の酸素量をある一定値以下に低減することは、その後の造塊過程における脱酸管理と相まって鋼塊内の酸素量、酸化物系介在物量を低減させることになる。このためまず出鋼前酸素量の管理を目的として、精練過程における鋼中酸素の炉中分析が強く要望されるに至っている。

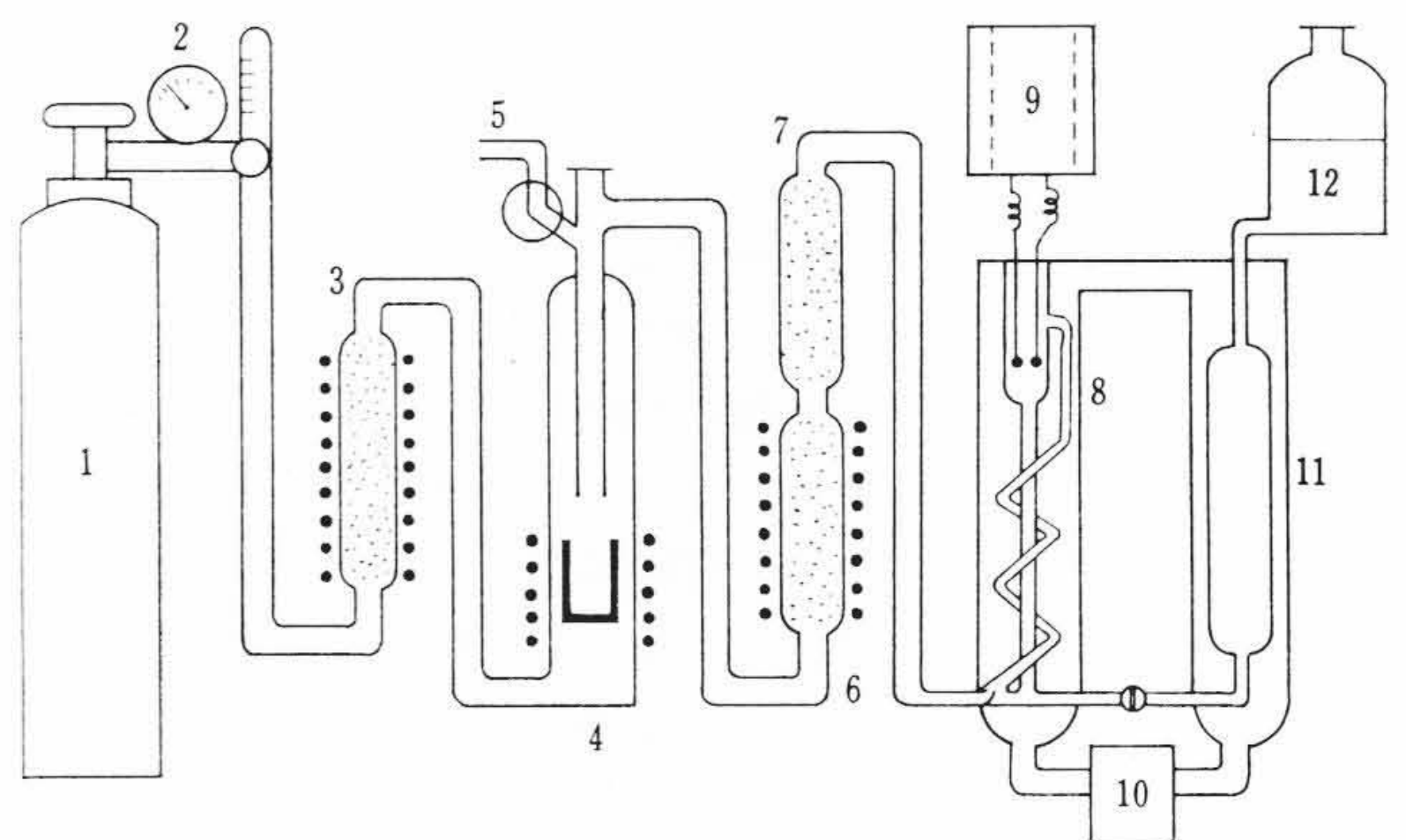
鋼中酸素の迅速分析法としては、最近、抽出された CO を赤外分光分析により定量する真空溶融自動分析装置による方法も開発されつつあり、また放射化分析による方法も報告されているが、これらはいまだ一般に使用されるに至っていない。さらにこれらの方法とは別に、近時、試料を常圧で溶融し、抽出されたガスをアルゴンガスで搬送し、電気伝導度法、クーロン滴定法、凝縮気化法などによって定量する方法が各所で報告されており、すでにこれらの方法を応用した装置が市販されているが、実際にこれらの方法を炉中分析に利用した例はほとんどなく、したがってまだ炉中分析実施の段階には至っていない。

日立製作所においては炉中分析を目的として、各種の迅速分析法および装置について調査、検討を続けてきたが、このたび国際電気株式会社製常圧溶融電気伝導度式装置を一部改造して使用し、各種の鋼試料について定量条件を検討した結果、適正な分析条件を確立することができ、炉中分析を実施できる段階に至ったのでその概略を述べる。

2. 実 験 方 法

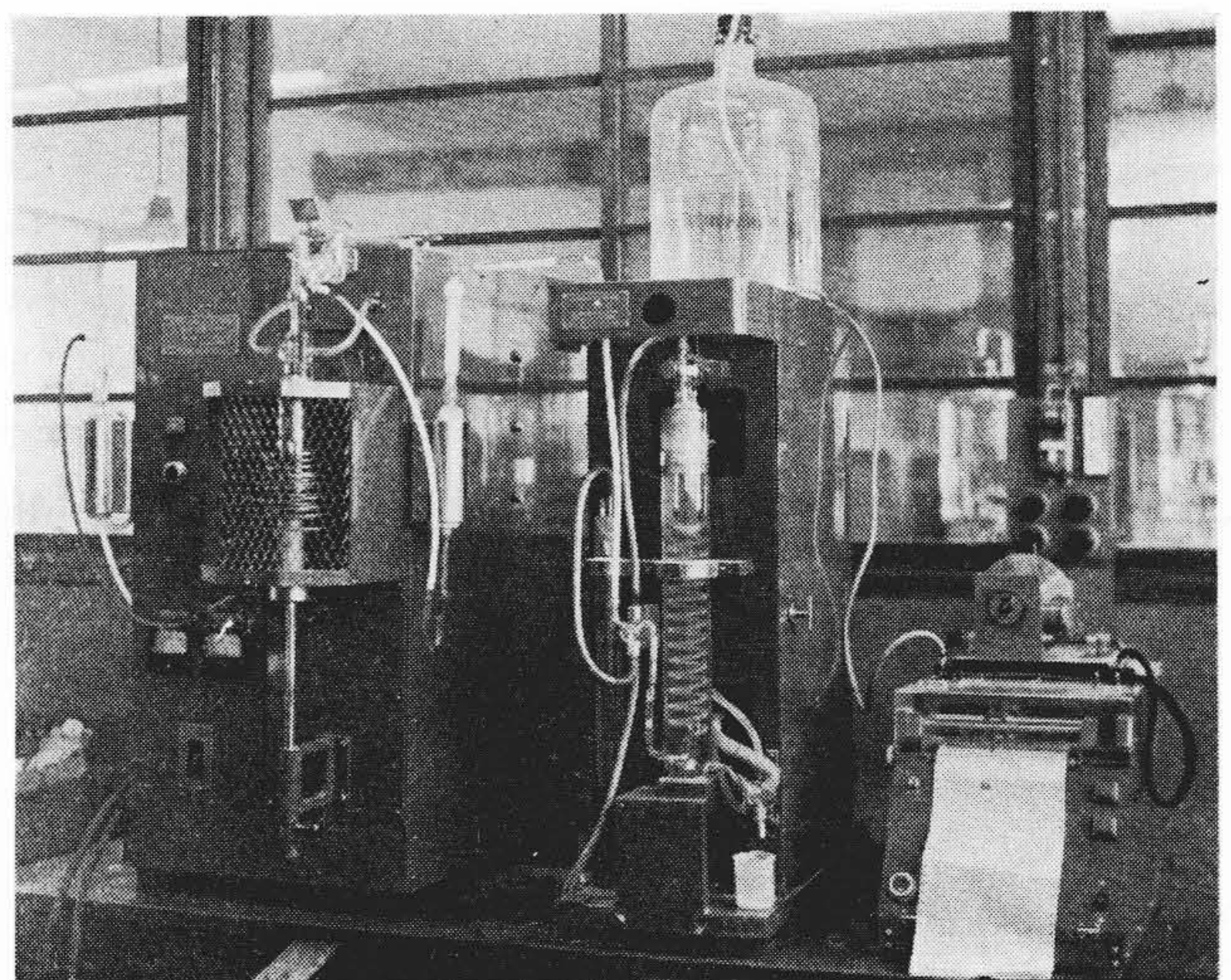
2.1 分 析 装 置

市販の国際電気株式会社製装置は試料を溶融抽出する高周波抽出炉、抽出された CO を CO₂ に酸化する五酸化沃素管、CO₂ を吸収させるための水酸化バリウム溶液を入れた吸収セル、電気伝導度の変



- | | |
|--------------|-------------------------|
| 1: アルゴンガスボンベ | 7: チオ硫酸ソーダ管 |
| 2: 圧力計および流量計 | 8: CO ₂ 吸収セル |
| 3: スポンジチタン管 | 9: 記 録 計 |
| 4: 高周波抽出炉 | 10: 恒 温 装 置 |
| 5: 試料装入コック | 11: 水酸化バリウム溶液予熱筒 |
| 6: 五酸化ヨウ素管 | 12: 水酸化バリウム溶液貯蔵ビン |

第 1 図 電気伝導度式鋼中酸素分析装置略図



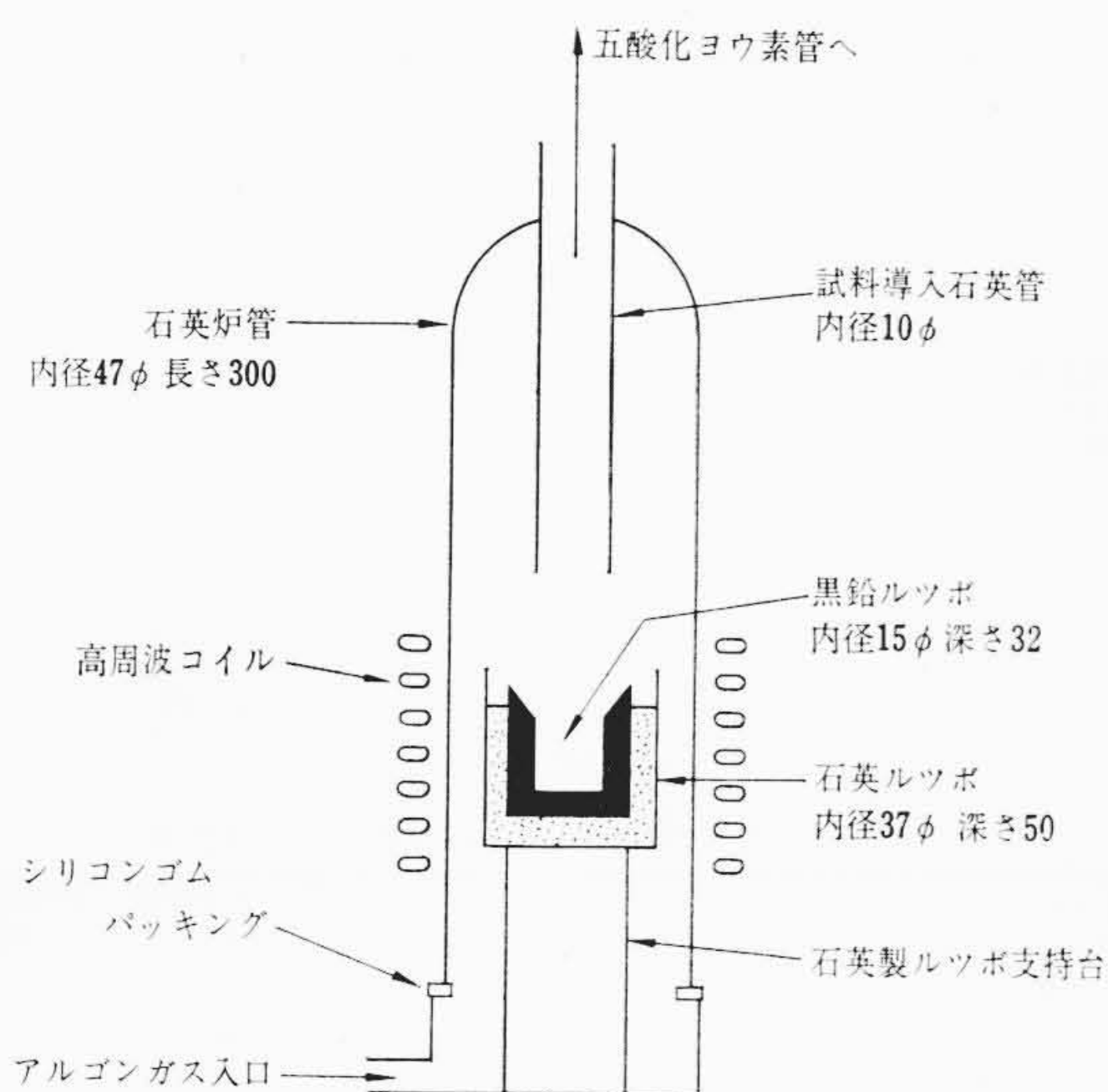
第 2 図 電気伝導度式鋼中酸素分析装置

化を記録する記録計よりなり、さらにアルゴンガス中の酸素を除去するスポンジチタン管、黒鉛ルツボより発生する空値を補正する空値補償器および吸収セルを一定温度に保持する恒温装置が付属している。装置の概略を第 1 図および第 2 図に示す。

高周波抽出炉は、第 3 図に示すように石英炉管内に石英ルツボを置き、その中に黒鉛ルツボを納め、黒鉛ルツボの周囲に黒鉛粉を充てんして断熱し、出力 2 kW の高周波発生装置で誘導加熱できるよ

* 日立製作所勝田工場 工博

** 日立製作所勝田工場



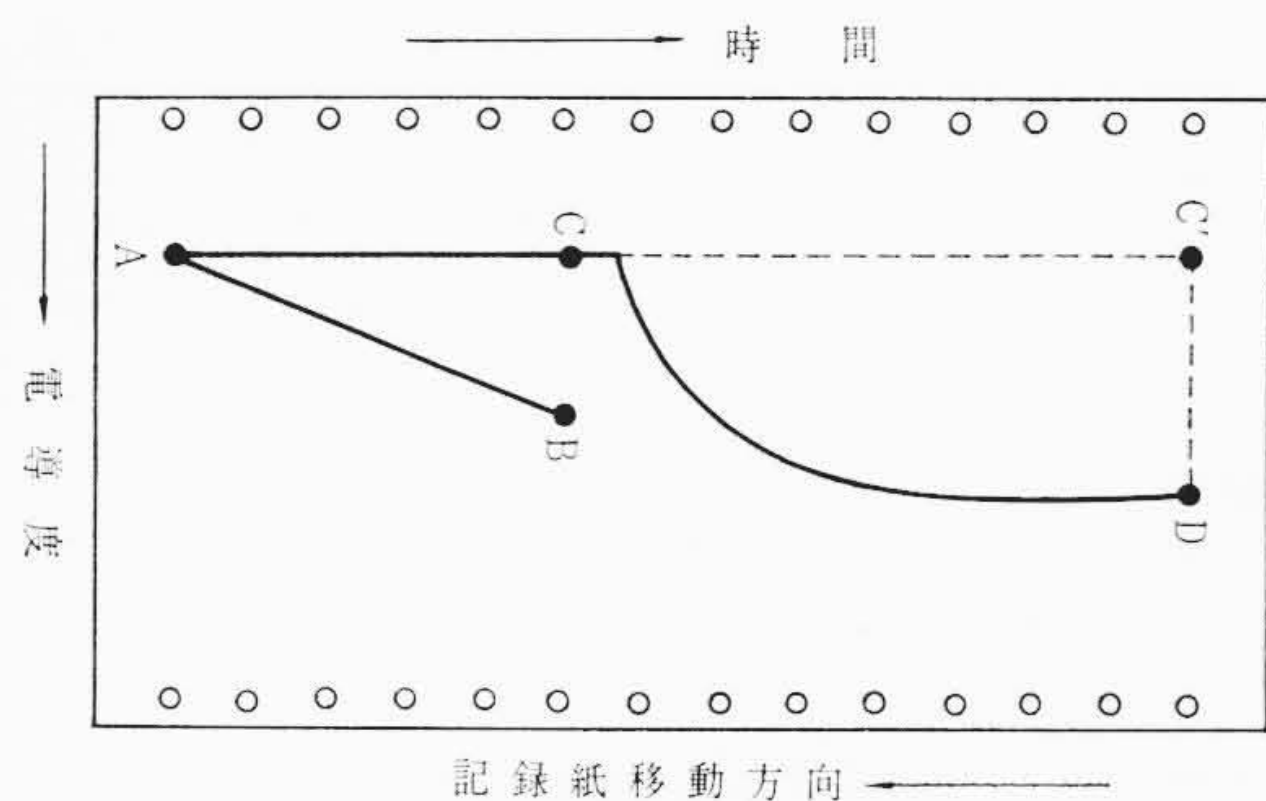
第3図 高周波抽出炉概略図

うになっている。黒鉛ルツボの温度は炉の頭部のゴム栓をはずしてプリズムをのせ、光高温計で測定し、高周波発生装置の陽極電圧を加減することにより調節することができる。

試料は炉の上部の試料装入コックよりルツボ内に投下し、1個の黒鉛ルツボで1~2gの試料を20個程度連続して分析することができる。そのほか、アルゴンガス中に含まれている酸素を除去するために500℃に加熱したスポンジチタン管、抽出されたCOをCO₂に酸化するため140~150℃に加熱した五酸化ヨウ素管、および酸化によって遊離したヨウ素を吸収するためのチオ硫酸ソーダ管が付属している。吸収セルは、電気伝導度の変化を測定する白金電極およびガス吸収用蛇管が主体をなし、これを恒温に保持する温水水套が付属している。この水套に電動ポンプ、電熱ヒータおよび均熱タンクからなる循環系から45±0.1℃の温水が供給され、この温水はさらに水酸化バリウム溶液を予熱するようになっている。記録計はサーボモートルによって自動的に平衡する電橋回路により、吸収セルの電気伝導度の変化を記録するようになっており、その他黒鉛ルツボより発生する空値を補正する空値補償器が付属している。黒鉛ルツボの空値は第4図に示すように記録紙上に斜線ABのように記録されるが、空値補償用抵抗器を測定用電橋回路に接続し、空値によるセルの電気抵抗の減少に見合った速度でその抵抗が増加するように調節することにより、斜線ABを時間軸に平行な直線ACのように記録させることができる。図において、Cで試料を黒鉛ルツボに投入したとすれば、試料ガスが抽出されるにつれて記録紙上にCDのような曲線が描かれ、抽出が終われば空値ACの延長AC'の線と平行になる。この点Dが試料ガス抽出の終点で、C'Dが電気伝導度の変化の原因となったCO₂量、すなわち試料より抽出されたCOガス量に相当することになる。したがって、分析結果の計算に際し、空値の補正をする必要がない。また、吸収セル内の水酸化バリウム溶液の濃度の変化が空値補償器のダイヤル目盛に自動的に示され、吸収液の交換時期がわかるようになっている。

この市販の装置は高酸素含有試料を対象に設計されており、したがって日立製作所における鋼試料のような低酸素試料に対しては記録計の精度が低いため、国際電気株式会社と協力して記録計のフルスケールを従来の1,000 ppmから400 ppm相当に改造した。

なお分析装置をさきに報告した水素炉中分析装置⁽¹⁾に隣接して恒温恒湿分析室内に設置し、試料調製設備を共用できるようにするとともに、炉前で採取した試料は気送管で搬送し試料運搬時間の短縮をはかった。



第4図 空値および分析値の記録図

第1表 酸素分析値(ppm)に及ぼすアルゴンガス流速の影響

試料番号	アルゴンガス流速 (ml/min)			真空溶融法による分析値
	200	300	400	
1	36 (6.5)	35 (5)	19 (4)	36
2	32 (6)	38 (4)	21 (5)	36
3	47 (6.5)	44 (5.5)	24 (4.5)	45

注：() 内の数字は抽出所要時間 (min) を示す。

2.2 分 析 方 法

スポンジチタン管および抽出炉にアルゴンガスを通し、スポンジチタン管の温度を500℃に保持しておき、アルゴンガスの流速を400 ml/minに調節し、2,200~2,300℃で40~60分間加熱して黒鉛ルツボをから焼きする。から焼きの間に五酸化ヨウ素管および吸収セル部を所定の温度まで上げて保持しておく。から焼き終了後、黒鉛ルツボの温度を試料抽出温度に下げ、アルゴンガスを五酸化ヨウ素管および吸収セルに導き、所定の流速に調節する。続いて記録計のスイッチを入れ、記録紙上に記録される線が時間軸に平行になるように空値補償器の抵抗を調節する。空値が安定したらコックを回して試料を黒鉛ルツボに投入し、記録紙上に描かれる線が試料投入前の線と平行になったならば、試料投入によって移動したペンの目盛数を読みとり、次式により酸素量を算出する。

$$\text{酸素量 (ppm)} = \frac{Kd}{s}$$

ここに、K: 記録紙1目盛の酸素相当量 (γ)

d: 試料抽出により移動した記録紙上のペンの目盛数

s: 試料重量

なお、記録紙1目盛の酸素相当量は、酸化銀の一定量をスズハクに包み、アルゴンガスの流速200 ml/min、1,500℃で抽出したときの記録紙上の目盛数から算出したものである。

2.3 試 料 の 調 製

溶鋼を柄杓(ひしゃく)で汲み出し、6 mm φの石英管で約100 mmの長さ吸引採取したものから、高速度切断機で約1 gの大きさに切りとり、デンタルグラインダで表面を研磨し、ベンゼンで洗浄したのち真空乾燥して分析に供した。

3. 実験結果とその検討

3.1 搬送用アルゴンガスの流速

普通鋼試料について、1本の試料よりその中央部から隣接して4個の試験片を切りとり、そのうちの1個を真空溶融法により分析し、残りの3個について電気伝導度法により、アルゴンガスの流速を200, 300 および 400 ml/minと変え、1,800℃で抽出して酸素量を求めた。これらの結果を第1表に示す。

表に見られるように、アルゴンガスの流速が200 および 300 ml/minにおいては、真空溶融法による値とほぼ一致した値を示すが、

第2表 酸素分析値(ppm)に及ぼす抽出温度の影響						
試料 番号	鋼 種	抽 出 温 度 (℃)			真空溶融 法による 分 析 値	
		1,800	1,900	2,000		
1	普 通 鋼	49 (6)	48 (5.5)	49 (5)	48	
2	クロム・モリブデン鋼	15	6	7	47	
3	ニッケル・クロム・モリブデン鋼	27	22	28	47	
4	高炭素・クロム・モリブデン鋼	23	18	14	43	
5	ニッケル・クロム鋼	24	37 (4)	36 (4)	35	

注：()内の数字は抽出所要時間(min)を示す。

第3表 スズ浴使用の場合の酸素分析値(ppm)に及ぼす抽出温度の影響						
試料 番号	鋼 種	抽 出 温 度 (℃)			真空溶融 法による 分 析 値	
		1,800	1,900	2,000		
1	普 通 鋼	52(5.5)	54 (5)	55 (4)	54	
2*	クロム・モリブデン鋼	48(5)	44 (4)	39 (4)	47	
3*	ニッケル・クロム・モリブデン鋼	49(6.5)	50 (6)	26(3.5)	47	
4	高炭素・クロム・モリブデン・バナジウム鋼	13(5)	19 (5)	22 (5)	20	
5	高炭素・ニッケル・クロム・モリブデン鋼	19(5)	21 (5)	33 (5)	20	

注：()内の数字は抽出所要時間(min)を示す。 * 第2表の2, 3と同一試料

400 ml/minにおいては真空溶融法の値に比べ低値を示す。これらの傾向は抽出温度を1,900℃および2,000℃にした場合にも認められる。この低値を示す原因については、抽出されたCOの通過速度が早すぎるために五酸化ヨウ素によって完全に酸化されなかったためか、あるいは同様の理由で酸化生成物であるCO₂が水酸化バリウム溶液に完全に吸収されなかったことによると考えられる。なお200 ml/minと300 ml/minでは後者のほうが抽出所要時間が短くてすむため、アルゴンガスの流速を300 ml/minと定めた。

3.2 抽出温度
普通鋼および合金鋼の各試料について3.1で述べたと同様にして4個の試験片を採取し、1個を真空溶融法、残り3個を電気伝導度法によりそれぞれ1,800、1,900℃および2,000℃の各温度で抽出し酸素量を求めた。なおアルゴンガスの流速には300 ml/minを使用した。これらの結果を第2表に示す。

表に見られるように、普通鋼試料においては1,800、1,900℃および2,000℃のいずれの温度で抽出しても真空溶融法と一致した値を示すが、合金鋼試料においては1,800℃では真空溶融法に比べ低値を示し、1,900℃および2,000℃では、真空溶融法の値と一致するものもあるが、2,000℃でもなお完全に抽出されないものが多く認められる。このように合金鋼の場合に抽出されがたい原因としては、William G. Smiley氏が述べているように試料浴中に炭化物が生成し⁽²⁾、浴の表面をおおうためか、あるいはこれらの炭化物の生成により浴の粘度が高くなるために、還元反応が妨害されることによると考えられる。

このため、試料の抽出に溶剤を使用することにより、試料浴の流動性を増し、還元反応を促進し完全に抽出する方法を検討した。すなわち、金属中の酸素の分析に溶剤を使用することは、チタン、モリブデン、ジルコニウムなどの高融点試料の真空溶融法による分析にとり入れられており⁽³⁾⁽⁴⁾、溶剤としては鉄、白金、スズなどが使用されている。また常圧溶融法においては、Smiley氏が鉄鋼、アルミニウムおよびトリウム試料の分析に白金浴を使用しており⁽²⁾、最近ではジルカロイ試料に鉄—スズ浴⁽⁵⁾、合金鉄試料にスズ浴を使用した例⁽⁶⁾がみられるが、その効果については明らかでない点が多い。このため本実験では高価なうえに回収の困難な白金を使用せず、安価なスズを使用することにした。

スズは市販の粒状のものを磁製ボートに入れ、真空炉内で1,000℃に約30分間保持して脱ガスした後冷却し、約1gの大きさに切断した。このスズ片を、から焼き終了後抽出温度に保持した黒鉛ルツボ

第4表 分 析 精 度						
試料 番号	鋼 種	酸 素 分 析 値 (ppm)				平均値 (ppm) 変動係 数(%)
1	普 通 鋼	33, 35, 35, 35	34.5	2.60		
2	普 通 鋼	45, 48, 52, 51	49.0	5.52		
3	クロム・モリブデン鋼	58, 55, 58, 59	57.5	2.66		
4	ニッケル・クロム・モリブデン鋼	47, 47, 53, 49	49.0	4.90		
5	高炭素・ニッケル・クロム・モリブデン鋼	85, 80, 82, 84	82.8	2.78		
NBS-1044	低炭素シリコンキルド鋼 (標準値 0.009%)	90, 105, 88, 115 88, 99, 103, 92 100, 108, 103, 90 93, 112, 115, 100 112, 108, 109, 102 105, 106, 96, 104	101.8	9.11		

第5表 真空溶融法による分析値との比較			
試料番号	鋼 種	電気伝導度法 (ppm)	真空溶融法 (ppm)
1	普 通 鋼	68	68
2	普 通 鋼	44	45
3	高炭素・クロム・モリブデン・バナジウム鋼	24	25
4	高炭素・ニッケル・クロム・モリブデン鋼	85	87
5	高炭素・クロム・モリブデン鋼	19	18
6	13%クロム鋼	147	137
7	クロム・モリブデン鋼(1)	506	503
8	クロム・モリブデン鋼(2)	144	128
9	クロム・モリブデン鋼(3)	84	90
10	クロム・モリブデン鋼(4)	60	60

注：(1)石灰石投入後、(2)白色スラグ生成後、(3)Fe Si投入前、(4)出鋼前

内に、最初は約2g添加し、空値が安定してから試料を投入し分析を開始する。2回目以後の試料には約1gずつ添加してから分析した。この方法により分析した結果を第3表に示す。

これらの結果より明らかなように、スズ添加前には抽出不完全であった合金鋼試料においても真空溶融法と一致した値が得られるようになった。すなわち、スズ添加の場合の1,800℃および1,900℃抽出の分析値は真空溶融法の値とほぼ一致することが認められる。なお2,000℃抽出では真空溶融法の値よりいくぶん高値を示すもの、逆に低値を示すものもみられるが、これらの差については抽出温度が高すぎるための空値の変動あるいは蒸着金属によるガス吸着によるものと考えられる。したがって、抽出温度としては2,000℃は高すぎるものとみられ、また1,800℃では試料4のように抽出不完全の場合もあり、抽出所要時間も1,900℃抽出の場合に比べ、いくぶん長いことが認められる。なおスズ添加の影響については、普通鋼試料に対してもさらに広範囲に実験した結果、スズ添加によりガス抽出時間がいくぶん短縮されることを認めた。これらの結果より、試料の抽出にさいしては鋼種にかかわらず各試料ごとに黒鉛ルツボ内に約1gのスズを添加し、1,900℃で抽出することに定めた。

3.3 分析精度
分析精度の検討には均一性のすぐれた標準試料が必要であるが、現在のところ完全なものは得られていない。このため分析試料と同様に約100mmの長さ吸引採取した溶鋼試料の中央部より隣接して4個の試験片を切りとったもの、およびNBS標準試料(NBS-1044)について連続して分析し標準偏差を求めた。溶鋼試料の場合、標準偏差の計算にはさらに多くの試験片についての定量値が必要であるが、偏析のない多数の試験片の採取が困難なため、やむを得ず4個の値から求めた。第4表にこれらの結果を示す。

表より明らかなように、NBS標準試料の場合にやや変動係数が大きい、溶鋼試料の場合は変動係数として5%程度であり、試料内の偏析を考慮すれば、迅速分析としては許容できる程度と考えられる。

3.4 定容測圧法による分析値との比較
正確度の検討にも均一性のすぐれた標準試料が必要であるが、入手できなかったため、1本の試料より隣接して切りとった2個の試

験片について、それぞれ従来の真空溶融定容測圧法および本研究の方法により分析を行ない比較した。従来の真空溶融定容測圧法は、真空溶融法により $1,800^{\circ}\text{C}$ で抽出したのち、 CuO 、 CeO_2 で酸化し、酸素、水素および窒素を定量する方法であり、鋼中酸素はほとんど完全に抽出定量されるものと考えてよい。これらの結果を第5表に示す。

表に見られるように両法による分析値の差はきわめて小さく、よく一致しており、したがって炉中分析法として使用できるものと考えられる。

3.5 分析所要時間

分析装置を恒温恒湿分析室に設置し、外界の影響を少なくし、炉前で採取した試料の搬送には気送管を使用して運搬時間の短縮をはかり、また分析結果はインターホンで炉前に報告するようにした。その結果試料入手後分析結果の計算まで10~13分で行なうことができ、炉前における試料採取時間を含めても13~16分程度で分析できるため、炉中分析として十分使用できることになった。

4. 結 言

鋼中酸素の炉中分析化のため、国際電気株式会社製常圧溶融電気伝導度式装置を一部改造して使用し、さらに分析条件の検討を行ないつぎの結果を得た。

- (1) 搬送用アルゴンガスの流速としては 300 ml/min 、試料ガスの抽出温度としては $1,900^{\circ}\text{C}$ が適している。
- (2) 合金鋼試料の場合は、あらかじめ真空炉内において脱ガス

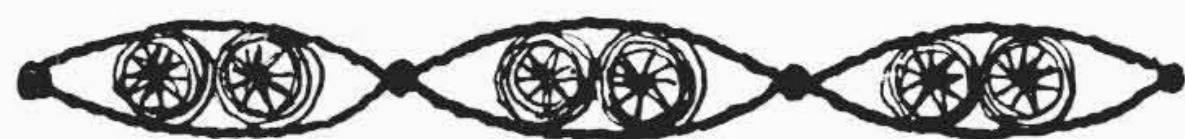
したスズ片を、抽出温度に保持した黒鉛ルツボ内に各試料ごとに 1 g ずつ添加してから抽出することにより、完全に抽出できる。

- (3) 普通鋼試料の場合も、スズを添加して抽出することにより抽出所要時間を短縮できる。
- (4) 本研究の方法による分析値の精度および正確度は、炉中分析法として十分な程度である。
- (5) 分析所要時間は適正分析条件の選定のほかに、分析装置を恒温恒湿分析室に設置し、試料の搬送を気送管により、また結果報告にインターホンを使用することにより、試料入手後10~13分で分析を完了するまでに短縮でき、炉中分析が可能となった。

終わりに臨み、本実験を行なうに当たり、種々有益な資料を提供された国際電気株式会社応用電子営業部鈴木部長、装置の改造にご協力いただいた同社応用電子技術部電気設計課大野義信氏、試料採取に協力された日立製作所勝田工場溶鋼課の各位に謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 磯野、永山、松本：日立評論 47, 731~735 (昭 40-4)
- (2) William G. Smiley: Anal. Chem. 27, (1955) 1098-1102
- (3) Gerhard Derge: J'l of Metals. Oct. (1949) 31-33
- (4) R.S. McDonald, J.E. Fagel, Jr., E.W. Balis: Anal. Chem. 27, (1955) 1630-1636
- (5) 後藤、池田、大沼：分析化学 13, (昭 39-1) 16-19
- (6) 後藤、池田、大沼、嶋貫：日金誌 27, (1963-11) 558-561



特 許 の 紹 介



特許 第423646号

田中健太郎・牧田清

液 体 を 集 塵 極 と し た 電 気 集 塵 器

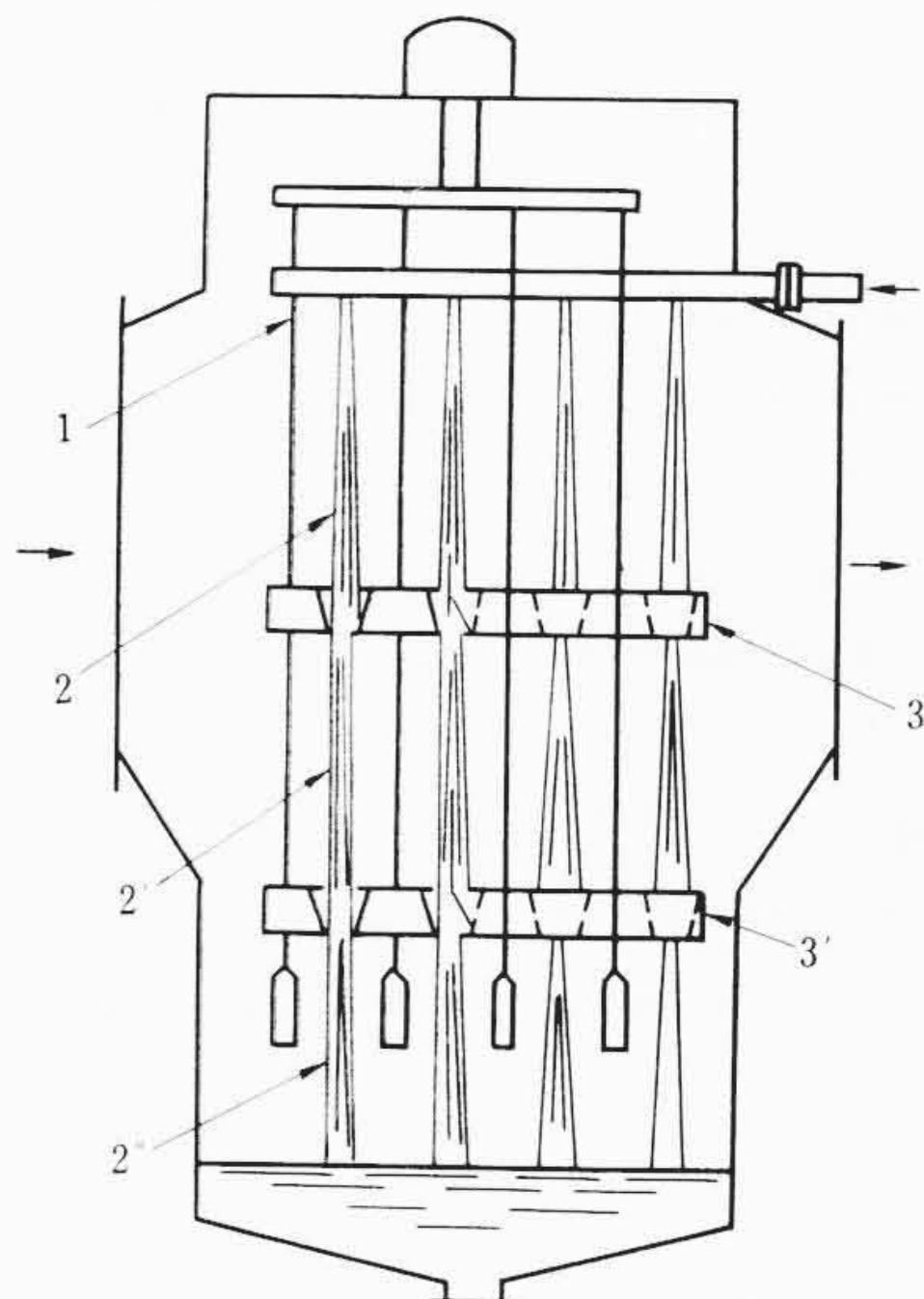
この発明は、のれん状に垂流する液体そのまます集塵極とした、コットレル形電気集塵器を提供するものである。

従来の湿式、あるいは半湿式コットレルと呼ばれている、液体を集塵極に利用した電気集塵器は、細線状の放電極と円筒形または、平板状の集塵極を有した一般コットレル形電気集塵器の、これら円筒形または平板状の集塵極の表面を流水にて被い、この流水に吸着されたダストを包含し流出させるか、あるいはミスト状に凝集したダストを順次静電的に前記流水に吸着させ流下せしめるようにした電気集塵器であり、いずれも固有の形態を備えた集塵極を基盤とし

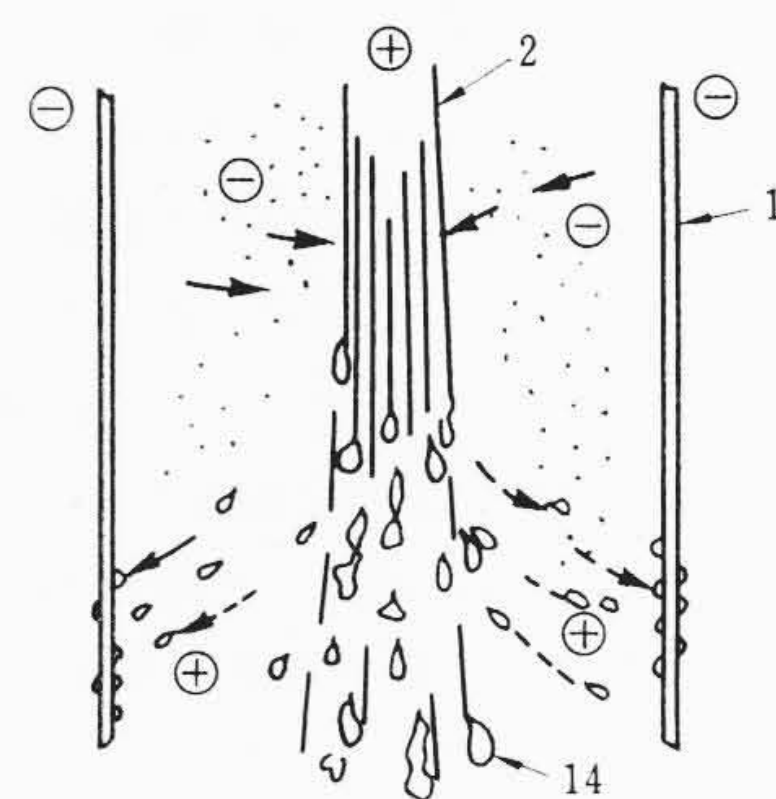
て構成し、この集塵極に液体が添流する電気集塵器であるが、この発明は上記のごとき固有の形態を整えた集塵極を用いず、導電性液体を带状に垂流させるか、導電性液体を垂下噴出させ、この垂流そのままを集塵極とすることに特長を有し、そして流通ガス中のダストを直接集塵流出させる電気集塵器である。

すなわち第1図の実施例に示すように、带状に垂流し、あるいは垂下噴出させた導電性液体流2そのままを集塵極とし、この導電性液体流2がある高さより第2図のように飛沫を生じはじめる場合はその高さの範囲内において、その部分に集水板3を設け、この集水板により液体を継承させることを特長とする電気集塵器であるので、化学工場などの工業排水溝の一部に堰を設け排水を、すだれ状に流しながらこれを集塵極とし、放電極1の装置を備えた電気集塵室をつくり、汚染排気の処理にも容易に応用できる以外に、化学工業における吸収装置などに用いる際は、ガス流方向を本実施例のガス流方向に対して、90度変換して使用することもできるなど、多方面にわたる応用範囲を有する。

(牧田)



第1図



第2図