

(1) 焼鈍組織中の炭化物は M_6C , $M_{23}C_6$ および MC の3種類の炭化物よりなり、鋼の組成によつて各炭化物の存在比が異なる。本研究にて使用した SKD 5 にては MC 型炭化物の存在は認められなかつた。

(2) 焼入のための加熱によつては、 $M_{23}C_6$ が最もオーステナイトに固溶し易く、基質に炭素ならびに特殊元素を供給する。 M_6C はオーステナイトに溶け込み難く、その一部は焼入組織中に未溶解炭化物として残留する。

(3) 焼戻の第4段階においては、 W_2C が中間相として出現し、この W_2C はさらに高温の焼戻によつて M_6C および $M_{23}C_6$ に変化する。SKD 4 においては、Vの炭化物 MC が W_2C とほとんど同一の段階で形成される。これら W_2C ならびに MC の微細な析出、またはこれら炭化物の析出前におけるWならびにVの局部的濃集が、熱間ダイス鋼の焼戻における二次硬化の原因であると考えられる。

(4) 焼戻温度の上昇にともなつて炭化物の化学組成は逐次変化するが、V および Cr 濃度は特異な変化を示し、焼戻の途上で一旦極大値をとつた後、再び低下す

る。この原因は、V や Cr が MC および $M_{23}C_6$ を形成した後に W が M_6C を形成するために MC および $M_{23}C_6$ の存在比が減少するような結果になつたものと推察される。

終りに臨み、炭化物の電子顕微鏡写真の撮影について御助力いたゞいた、東北大学科学計測研究所長、日比忠俊教授、同所、高橋昭一氏に感謝する。

また、本研究は文部省科学研究費による総合研究の一部であることを付記する。(昭. 33-6 寄稿)

文 献

- 1) 佐藤、西沢、本田: 鉄と鋼, 41 (1955), 1188
- 2) 佐藤、本田、西沢: 鉄と鋼, 42 (1956), 1118
- 3) 佐藤、西沢、大橋: 鉄と鋼, 43 (1957), 435
- 4) 佐藤、西沢、大橋: 鉄と鋼, 44 (1958), 54
- 5) 佐藤、西沢、村井: 鉄と鋼, 44 (1958), 565
- 6) 佐藤、西沢: 鉄と鋼, 43 (1957), 1069
- 7) 佐藤、西沢、村井: 鉄と鋼, 44 (1958), 418
- 8) K. Kuo, J.I.S.I., 174 (1953), 223

真空熔融法による鋼中酸化物の分別定量法の研究*

前川静弥**・中川義隆***・須藤 実***

STUDY ON FRACTIONAL VACUUM FUSION METHOD FOR DETERMINATION OF THE CONSTITUENT OXIDE IN STEEL

Shizuya Maekawa, Yoshitaka Nakagawa and Minoru Shudo

Synopsis

The authors studied on the applicability of fractional vacuum fusion for determination of the constituent oxides in steel. The experiments were carried out on steels which had contained only two oxides for instance ferrous oxide and alumina, ferrous oxide and silica, manganous oxide and alumina, and manganous oxide and silica respectively and which had been analysed iorine method for ferrous and manganous oxides and modified Dickenson's method for silica and alumina.

A series of steels was made from an electrolytic-iron base deoxidised in different ways, with the object of producing constituent oxides of a specific type in each steel.

The results obtained were as follows;

- i) The direct total oxygen determinations by the vacuum fusion method agrees closely with the sum of the oxygen fractions by the residue methods, but does not agree with the sum of oxygen fractions by the fractional method.
- ii) Each oxides content obtained by fractional vacuum fusion does not agree with that obtained by residue method, and fractional vacuum fusion method does not give a sharp separation between two oxides.
- iii) It is necessary for determination of the constituent oxides in steel that the analysis take up with two or more kind of residue methods which were suitable for each oxide respectively.

* 昭和 32 年本会北海道支部春季講演大会に発表 ** K.K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部, 理博 *** // 研究部

I. 緒 言

最近製鋼精錬の合理化あるいは鋼質改善上の諸問題を解決するため鉄鋼中の酸素をその全量のみならず個々の酸化物としての量を求めることが特に要求されるにいたついている。鉄鋼中の酸化物の分別定量法は従来数多く行われているが各方法共種々の難点があつて一方によつて完全に分別定量を行うことは困難な状態である。すなわち鉄鋼中の酸化物以外を酸あるいはガスなど適当な方法によつて溶出除去し酸化物を残渣としてその量を定量するいわゆる残渣方式は酸溶解法、ヨウ素アルコール法、塩素法、電解法などとして多くの改良が加えられている。しかしヨウ素アルコール法以外の方法は SiO_2 および Al_2O_3 系の高珪酸塩、高アルミ酸塩系酸化物をほぼ正確に定量し得るが、 FeO や MnO は不正確である。ヨーソアルコール法は FeO および MnO の定量が可能であるがその操作は繁雑で種々の条件により制限を受ける。一方鉄鋼を熔融状態とし C あるいは H_2 によつて酸化物を還元定量せんとするいわゆる還元方式には真空熔融法および水素還元法があるが前者は全酸素量の定量に最適であり後者の定量可能酸化物は FeO および MnO のみである。しかし前述のごとく鉄鋼中の各種酸化物を正確迅速に知るために時間、薬品、労力その他繁雑な化学的操作などを要しない真空熔融法を改良してこの目的を達しようとする試みが古くより行われている。

すなわち、この方法による分別定量法は各種酸化物の還元抽出温度ならびに速度の差異を利用して FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 などを段階的に還元抽出して分析しようとするもので、特に最近高周波熔解炉の性能がいちじるしく進歩し熔解中の温度保持が容易となつたので再び検討を加えられている。真空熔融法による鉄鋼中の酸化物の分別定量は Reeve¹⁾, Thompson, Vacher および Bricht²⁾, Hoyt および Scheil³⁾, Motok⁴⁾ Swinden, Stevenson および Speight⁵⁾ 沢氏⁶⁾, 後藤, 鈴木, 木村および大沼の諸氏⁷⁾, 谷村, 越谷の両氏⁸⁾など多くの検討ならびに研究を行つてゐる。その結果としてそれぞの酸化物の還元抽出温度は FeO 1050°C 以下, MnO 1150°C, SiO_2 1300°C, Al_2O_3 1600°C 程度で大体一致している。また熔融方法としては高周波熔解炉あるいは炭素抵抗炉などが用いられている。しかしその結果を詳細に検討すると研究者が比較的よく一致していると述べている場合でも分別真空熔融法によつて求めた各酸化物の値と残渣方式によつて分析した値とはかなりことなつてゐる。その上各種酸化物は鋼中にそれぞれ単独の形

ではなく各酸化物相互に種々混合あるいは化合した形で存在しているものと考えられ特に Si や Al で脱酸鎮静せる場合その使用時の熔鋼の状態、使用量、使用後凝固完了までの履歴などによつて酸化物の存在状況はいちじるしくなる。したがつて上記諸研究の還元抽出温度はそれぞれの酸化物のあらゆる形態の場合にも適用し得るものとは考えられないこと、また熔融操作によつて酸化物間あるいは他化学成分との平衡関係が変化し熔融状態における各種酸化物を完全に分別定量し得たとしてもその結果がただちに最初の試料の酸化物の組成を示すものとは限らないと考えられることなど、多くの問題を残している。筆者らはまず還元抽出温度の差の大きい 2 種類の酸化物（例えは Al_2O_3 と FeO あるいは MnO , SiO_2 と FeO あるいは MnO ）のみを含む試料を作り真空熔融法によるこれら酸化物の分別分析の可否について 2, 3 実験を行つたので簡単に取まとめて報告する。

II. 実 験 要 領

(1) 供試料の作製

電解鉄 (0.03% C, 0.01% Si, tr Mn, 0.003% P, 0.010% S, tr Al) を高アルミナ坩堝中で高周波熔解炉によつて熔解しこれに金属 Si, Mn あるいは Al を適量添加した。

試料の熔製方法およびその化学成分を Table 1 に示す。

試料は還元抽出温度に可及的差異のある 2 種類の酸化物が共存するごとくし熔製した熔鋼 (1 kg) を金型に鑄込急冷する。これを径 10 mm に鍛造後各部の酸素量の偏析のすくない個所でなるべく接近した位置より分別真空熔融法、残渣分析方法および真空熔融法による全酸素量の分析試料を切出した。

(2) 分析方法

i) 真空熔融法

まず 1850°C で直接全酸素量を定量しまた分別定量の融剤としては Fe 20%, Sn 70%, Ni 10% の組成のものを標準とした。分析装置は Fig. 1 のごとくであるが Sn の凝結筒を試料誘導管の下につけた。操作は 2100°C 以上で 3 時間前後保持し空実験値を 0.02cc/20mn 以下とした。また使用黒鉛坩堝はあらかじめ酸処理を行つた。空実験後温度を 950°C 付近まで下げて試料を投入し 1040°C で FeO を、1180°C で MnO を、1320°C で SiO_2 を、また 1550°C で Al_2O_3 をそれぞれ還元抽出した。温度測定は分析装置と全く同じ装置内で分析試料と同成分の熔鋼を熔解し Pt-PtRh 熱電対と同時測定

Table 1. Preparation and chemical composition of samples.

Sample No.	Method of melting	Chemical composition			Expectant oxide produced
		Si%	Mn%	Al%	
0	No added			tr	FeO
1	Aluminum added after melt down			0.002 0.005 0.013 0.007	FeO~Al ₂ O ₃
				0.66 0.79 0.76 0.81	
				0.002 0.002 0.002 0.002	
2	Manganese added after melt down and next aluminum added				(FeO)~MnO~Al ₂ O ₃
3	Silicon added after melt down	0.19 0.36 0.63 1.02			FeO~SiO ₂
4	Manganese added after melt down and next silicon added	0.22 0.42 0.77 0.98	0.69 0.76 1.03 0.85		(FeO)~MnO~SiO ₂

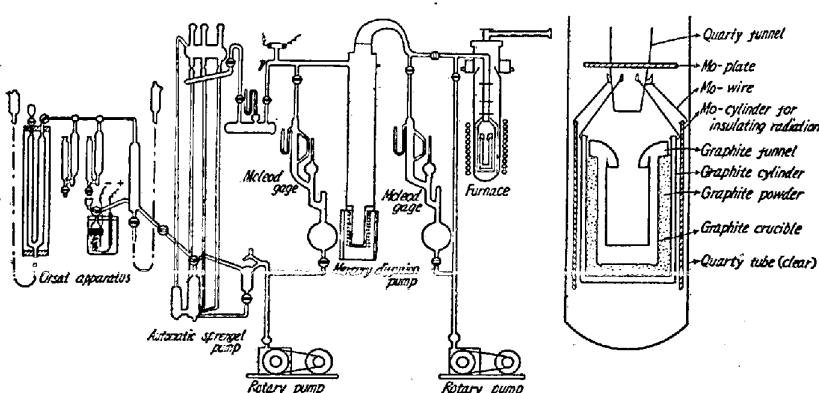


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum fusion apparatus.

を行つて補正した光高温計を用いた。

ii) 残渣分析法

Al₂O₃ および SiO₂ は温硫酸法で、また FeO および MnO は既報⁹⁾の方法によりヨウ素アルコール法でそれぞれ定量した。

(3) 還元抽出温度の調整

高周波熔解炉のコイルに直列に負荷を接続しこれを変化せしめて温度の調節ならびに保持をはかつた。温度は所定温度に対して ±5°C に保持した。

III. 実験結果

分析結果を Table 2 に示す。

i) FeO~Al₂O₃ 系

試料 No. 1 は FeO~Al₂O₃ 系酸化物のみ存在している場合で FeO および Al₂O₃ の還元抽出温度がかなり

相違しているので両者の分別は容易であろうと考えられる。しかし全酸素量は大体よく一致しているにもかかわらず 1040°C における FeO の還元温度ではその全量が還元されず、また残渣法によつて抽出されない MnO、また SiO₂ が真空熔融法ではそれぞれの還元温度で抽出されている。試料 No. 1—0 以外は FeO 87.8~97.6%，残部 Al₂O₃ であり、FeO~Al₂O₃ 系平衡状態図によれば 1040°C においては酸化物は固態の領域に入つてゐる。

実際熔銅の場合においての平衡関係が保たれているか否かは不明であり、恐らくある場合には FeO または Al₂O₃ 単独で、またある場合には両者種々の混合状態で存在している。したがつてその状況によつて FeO 還元の難易がことなり、ある場合には比較的高温でなければ抽出し得ないために MnO あるいは SiO₂、さらには Al₂O₃ の還元温度においても抽出されるものと考える。しかしこの場合 FeO の抽出率は約 80% 以上であり後述の場合に比較しておおむね良好な結果を示しているが、Al₂O₃ 抽出状況はきわめて区々で、その理由は上述の原因によるものと思考される。

ii) (FeO)~MnO~Al₂O₃ 系

いくぶん FeO が混在しているが大体 MnO~Al₂O₃ 系と見なして差支えないものと考える。この場合も各抽出温度において正確に各酸化物が還元されず FeO~Al₂O₃ 系の場合よりも分別定量結果が区々である。

Table 2. Comparison of results by different analytical methods.
(Conversion various oxide contents into oxygen contents)

No.	Probable oxide reduced	Standard vacuum fusion method (%)	Fractional vacuum fusion method (%)	Residue method (%)	No.	Probable oxide reduced	Standard vacuum fusion method (%)	Fractional vacuum fusion method (%)	Residue method (%)
1—0	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·125 0·002 0·002 0·003 0·128	0·132 0·132	1—1	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·108 0·005 0·008 0·010 0·131	0·124 0·000 0·003 0·003 0·127
1—2	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·099 0·003 0·008 0·006 0·101	0·091 0·000 0·003 0·094	1—3	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·074 0·004 0·009 0·006 0·093	0·086 0·012 0·098
1—4	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·051 0·004 0·007 0·006 0·069	0·065 0·000 0·002 0·067					
2—1	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·037 0·006 0·004 0·005 0·052	0·002 0·043 0·010 0·055	2—2	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·033 0·009 0·011 0·049 0·059	0·001 0·013 0·039 0·058
2—3	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·002 0·012 0·037 0·035	0·001 0·009 0·031 0·041	2—4	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·001 0·002 0·013 0·019 0·046	0·001 0·007 0·040 0·048
3—1	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·030 0·007 0·037		3—2	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·003 0·017 0·001 0·032	0·001 0·028 0·000 0·029
3—3	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·002 0·026 0·004 0·044	0·001 0·045 0·002 0·048	3—4	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·002 0·013 0·001 0·026	0·001 0·023 0·002 0·026
4—1	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·009 0·005 0·001 0·027	0·001 0·013 0·010 0·000 0·015	4—2	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·010 0·005 0·001 0·016	0·001 0·009 0·008 0·000 0·018
4—3	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·007 0·017 0·004 0·016	0·001 0·008 0·007 0·001 0·028	4—4	FeO MnO SiO ₂ Al ₂ O ₃ Total		0·000 0·005 0·011 0·002 0·020	0·001 0·008 0·013 0·000 0·022

iii) FeO~SiO₂ 系

FeO~SiO₂ 系を目標としたが FeO 量が少なくかつ坩堝より Al₂O₃ が多少混入した。この場合 FeO はこの温度では全然抽出されないで MnO の還元温度にお

いてわずか還元され SiO₂ はほぼ 60% 程度しか抽出されていない。SiO₂~Al₂O₃ 系平衡状態図によれば Al₂O₃ を多少混在している場合 SiO₂ は 1320°C 付近では α -tridymite + Al₂O₃·SiO₂ の形でいずれも固態であつて

還元速度その他が抽出に大きく作用しているため、前述 $\text{FeO} \sim \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の場合と全く同様の原因によつてかゝる結果を示すものと考える。

iv) $(\text{FeO}) \sim \text{MnO} \sim \text{SiO}_2$ 系

この場合も上述の各系と同様分別定量によつて、それぞれの酸化物が正確に定量されていない。

IV. 実験結果の概括

以上の結果より $\text{FeO} \sim \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \sim \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \sim \text{SiO}_2$ および $\text{MnO} \sim \text{SiO}_2$ 系等比較的還元抽出温度に差異のある酸化物を含有する試料について分別定量を行つたが、残渣法による結果とはほとんど一致していない。ただし残渣法と真空熔融法による全酸素量の値はよく一致している。また分別定量法によつて求めた全酸素量と残渣法および真空熔融法による全酸素量とは一致しないものが多い。

ただ一般的の製鋼作業あるいは研究において熔鋼中に含まれる酸素の内そのすべての形態を知ることは望ましいことではあるが、単に比較的低温にて還元し得る（したがつて熔鋼中にあつて活潑に反応すると予想せられる）形の酸素のみを知ることによつても作業指針、あるいは研究の目安とすることが可能である場合がある。本結果において 1180°C 以下の還元抽出酸素がこれに相当するものと考えられ、これが一応 FeO と MnO の酸化物よりの酸素とし、分別法による 1180°C 以下の O_2 と残渣法による FeO および MnO の酸素との関係を求めるところ Fig. 2 のごとくになる。

すなわち両者は抽出酸素量の多い場合ほぼ等しい関係を示し、この程度の低温にて抽出還元される酸素は大体において FeO および MnO の形の酸素と見なしても

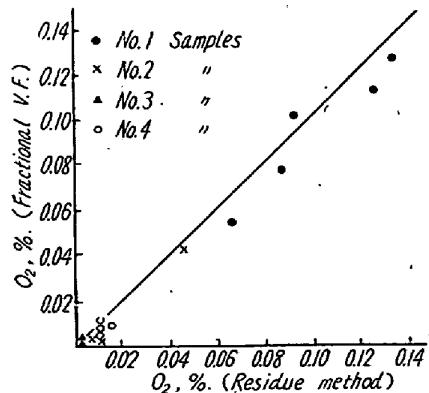


Fig. 2. Comparison of the sum of oxygens in ferrous and manganese oxide by fractional vacuum fusion method and residue method.

よいと考えられる。

一方高温すなわち本結果に示せる 1370°C 以上における抽出酸素と、残渣法における SiO_2 および Al_2O_3 よりの酸素との関係は Fig. 3 のごとくで全然一致しない。

これは鋼中の各酸化物がすべて単独で存在すると限らず、むしろ複雑な各種化

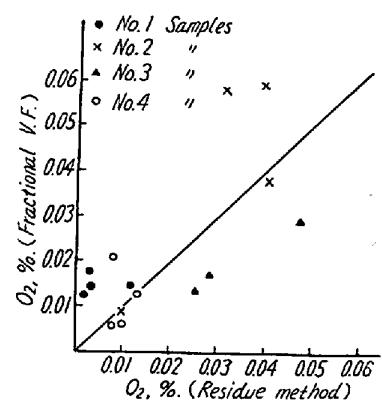


Fig. 3. Comparison of the sum of oxygens in silica and alumina by the fractional vacuum fusion method and residue method.

合物の形態で存在していることが多く、この形態によつて各酸化物の還元温度や抽出速度に差異がある上操作が複雑となるので誤差が入りやすくなる。加えて分別定量法の場合は残渣法に比較して熔融操作が入るために酸化物間の反応やそのときの鋼中各種成分との平衡関係の移動による各種酸化物量の変化などによつて分析時の熔融状態で完全に酸化物が抽出されたとしてもこの結果は最初の試料中の酸化物を正しく表現しているか否かは疑問である。したがつて実際製鋼の諸問題を取り扱う場合はさらに複雑な形態の酸化物系であり、その履歴も種々となるので現在の段階では真空熔融法による分別定量法をただちに採用することは危険である。

しかるに通常の真空熔融法で求めた全酸素量と各種残渣法を用いて分析した酸化物中の酸素量とは Fig. 4 のごとく比較的よく一致している。

かかる点より現在の段階においては、鋼中酸化物の分別分析はその個々の酸化物に最も適した分析方法を数種類併用する、たとえば FeO または MnO のためにはヨウ素アルコール法、 SiO_2 または Al_2O_3 のためには他の酸熔解法などを採用して求めることができ操作上は種々困難があつても鋼中酸化物のより正しい形態を表わすものと考

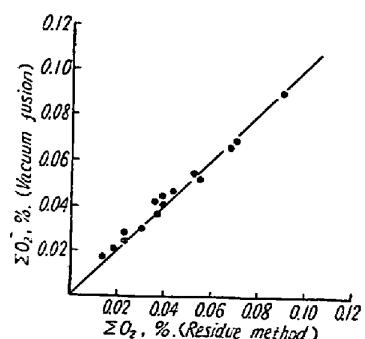


Fig. 4. Comparison of the direct total oxygen obtained by the vacuum fusion method with the sum of the oxygen fractions by residue method.

えられる。しかしヨ素アルコール法などは未解決の点も多く、さらに検討すべき問題を有していて、すべての鋼種に適用し得ないなどの難点もあり今後の研究にまつところが大きい。

V. 結 言

以上の結果を括約すると

- i) 比較的分別還元の容易と考えられる試料によつても真空熔融法による鋼中酸化物の分別分析は不可能である。
- ii) FeO および MnO をヨ素アルコール法で、SiO₂ および Al₂O₃ を温硫酸法で、分別分析した値より求めた全酸素量と真空熔融法によつて直接求めた全酸素量とは比較的良く一致する。
- iii) 低温 (1180°C 以下) における還元抽出酸素量と、FeO および MnO の形の酸素量との和はその値の大きいときはかなり良い一致を示し、製鋼作業あるいはその研究に一つの目安とすることが出来るのではないかと考えられる。
- iv) 鋼中酸化物の分別分析は現在の段階では残渣法の特色を適宜組合わせて数種類の方法の併用によつてのみ可能と考えられる。

終りに本研究に対し種々有益な御助言を賜つた日本学

術振興会製鋼第 19 委員会鉄鋼ガス分析協議会主査宗宮尚行博士はじめ委員各位に、また本研究の発表を許可せられたる株式会社日本製鋼所室蘭製作所常務取締役皆川孝光氏ならびに種々御指示を載いた同所次長近藤八三氏に謝意を表する。なお試料の熔製に当られた同所研究部曾我政雄、竹枚朝雄の両氏また残渣法の分析に従事せられたる鎌田隆吉氏に厚く御礼申し上げる。

(昭. 33-7 寄稿)

文 献

- 1) L. Reeve: Trans. A.I.M.E., Iron & Steel Div., 113 (1934). 38
- 2) J. G. Thompson, H. C. Vacher, & H. A. Bright: 同上, 125 (1937), 246
- 3) S. L. Hoyt & M. A. Scheil: 同上, 125 (1937), 313
- 4) C. T. Motok: Trans. A.S.M., 25 (1937), 466
- 5) T. Swinden, W. W. Stevenson, & G. E. Speight: Iron & Steel Inst., Sp. Rep. No. 25 (1939), 63
- 6) 沢: 鉄と鋼, 38 (1952), 45
- 7) 後藤, 鈴木, 木村, 大沼: 同上, 42 (1956), 49
- 8) 谷村, 越谷: 鑄物, 28 (1956) 283
- 9) 前川, 海老原: 分析化学, 6 (1957), 715

MnO, CaO, MgO および P₂O₅ の定量*

(砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究—III)

若 松 茂 雄**

DETERMINATION OF MnO, CaO, MgO, AND P₂O₅

(Study on the Chemical Analysis of Sand Iron and Ilmenite—III)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

In the report (I) and (II), the methods for the determination of total Fe, FeO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, and Cr₂O₃ in sand iron and ilmenite were developed. In this report, a simple photometric or volumetric methods is described for the determination of MnO, CaO, MgO, and P₂O₅ which are contained in sand iron and ilmenite. MnO is determined by photometric or volumetric methods with the (NH₄)₂S₂O₈. CaO and MgO are determined by the EDTA titration method. P₂O₅ is determined by photometric method using the molybdenum blue.

* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 東都製鋼株式会社技術部