

鉄鋼中の酸化鉄の抽出分離ならびに熱処理による 組成と形態の変化*

井樋田 睦**・石井 照明***・土田 正治***

Isolation of Iron Oxides in Iron and Steel, and Change in their Composition and Form by Heat Treatment.

Mutsumi IHIDA, Teruaki ISHII and Shōji TSUCHIDA

Synopsis:

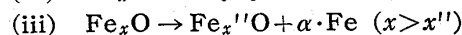
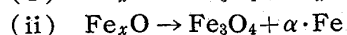
In our study on iodine methanol method and electrolytic method performed in order to isolate iron oxides in iron and steel from iron matrix, the behavior of iron oxides during isolation has been made clear. Then the change in the composition and the form of iron oxides in pure iron by heat treatment with application of the isolation technique was also studied.

The results are summarized as follows:

(1) In electrolytic method, generally lower values were obtained because Wüstite was decomposed electrochemically during electrolysis, even if the electrolyte was neutral (pH=7); however, magnetite was not decomposed but recovered almost completely. On the other hand, in iodine methanol method, both Wüstite and magnetite were recovered completely, and oxygen values calculated from iron oxides were in good agreement with those in vacuum fusion method. The oxygen values in these two different methods having been in good accord with each other, it was presumed that oxygen in solid iron exists generally as iron oxides and oxygen in the form of solid solution does not exist or is very little at 1200°C and 500°C.

(2) The composition and the form of iron oxides in iron and steel changed by heat treatment. The process of its change was almost similar to Fe-O diagram, that is, iron oxides in iron and steel existed as Wüstite at the temperature of above approx. 570°C, while as magnetite below this temperature.

(3) Iron oxides in pure iron changed from Wüstite to magnetite during heating at 500°C for several different hours. The velocity of change from Wüstite to magnetite depended on the thermal history of specimen. In the specimen as cast this change finished in 72 hours, while in the specimen which was heat treated with 1200°C×5hr/water quench this change did not finish even in 215 hours. Then from the result of X-ray diffraction or chemical analysis of iron oxides isolated from pure iron which was heat treated at 500°C for several different hours after the heat treatment of 1200°C×5hr/water quench, it was made clear that this reaction occurred in the following order.



(4) Lattice parameter of Wüstite having linear relation with its iron content, the iron content of Wüstite could be found by applying X-ray analysis on the residue isolated from iron matrix with the aid of iodine methanol method.

(Received 18 Nov. 1964)

1. 緒 言

鉄鋼中の介在物を調査する方法としては、ふるくから種々の物理的方法、化学的方法が行なわれてきたが、とくに最近では電子顕微鏡やX線プローブマイクロアナライザーなどの有力な研究手段の出現によつて介在物に関する研究は著しく進歩した。

しかし、介在物の平均的組成を定量的に把握するとか介在物を地鉄から分離して種々の性質を調べるような目的には、化学的抽出分離法^{1)~10)}は依然として有力な研

* 昭和38年10月、39年4月本会講演大会にて発表
昭和39年11月18日受付

** 日本鋼管株式会社技術研究所 工博

*** 日本鋼管株式会社技術研究所

究方法である。

介在物のなかでも酸化物系介在物はもつともふるくから研究され、そのための抽出分離法も種々の方法が提案されている。しかし酸化物のなかでも比較的薬品に弱い酸化鉄や酸化マンガンの抽出分離についてはまだ問題が多く、方法によつて定量値に差を生じたり、あるいは試料によつては解釈に苦しむような異常値が得られることもある。そこで著者らはまず問題点の多い酸化鉄について妥当な抽出分離法を確立するために検討を行なつた。

また、固体鉄鋼中の酸素の形態については現在もなお不明の点が多く、しばしば論議されている^{12)~17)}。そこで著者らは確立した抽出分離法を適用して、鉄鋼中の酸化鉄の組成と形態およびそれらの熱処理による変化について調査した。その結果もあわせて報告する。

2. 酸化鉄の抽出分離上の問題点

2.1 実施した方法および改良点

一般に鉄鋼中の介在物の抽出分離法としては酸溶解法¹⁾²⁾、電解法³⁾⁴⁾、ヨウ素アルコール法⁵⁾⁶⁾、臭素アルコール法⁷⁾⁸⁾および塩素法⁹⁾¹⁰⁾などがあるが、酸化鉄を抽出分離する場合、酸化鉄は溶解試薬に弱いのでとくに注意する必要がある。本研究ではこの目的にもつとも適していると思われる電解法およびヨウ素アルコール法によつて検討した。

本研究を実施するに当たつて装置と方法にいろいろ検討を加え改良を行なつたので、それについて以下に記述する。

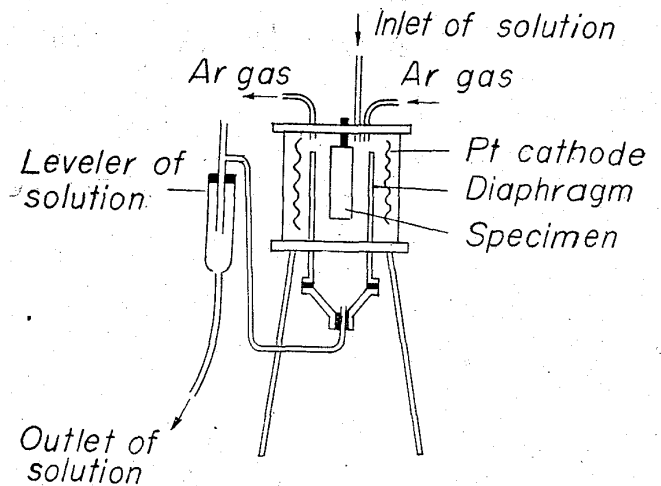
2.1.1 電解法

電解法は大別すると大気中で抽出分離する学振型³⁾、不活性ガス雰囲気中で抽出分離するいわゆるクリンガーコッホ型⁴⁾があるが、本研究ではクリンガーコッホ型電解法を用いた。ただし使用に当たつては、操作が容易で電解液や雰囲気ガスの漏れのないように改良設計した Fig. 1 の装置を用いた。

2.1.2 ヨウ素アルコール法

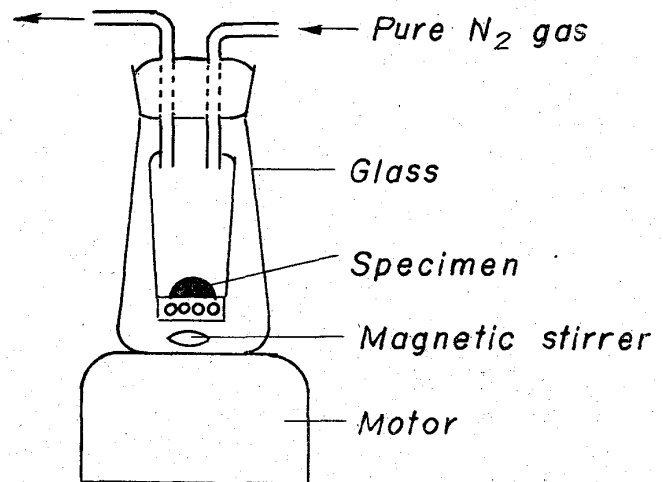
前川、海老原など⁵⁾⁶⁾によつて報告されている磁気攪拌法によつた。ただしその方法では試料を直接容器の底に置くので、回転子の攪拌により試料がガラス壁をこすするため、ガラス成分が残渣中に混入して SiO₂ が増加したり、回転子に試料が接触してヨウ素アルコール液の円滑な攪拌を妨げたりする欠点があつたので、本研究では試料棚を中間にそなえた Fig. 2 のような溶解容器を考案して使用した。

抽出液に用いたメタノールは、水分が 0.1% 以下の特級メタノールをそのまま使用した。またヨウ素は従来、昇



Condition of isolation
 Electrolytic solution: 5% Na-Citrate +
 1.2% KBr + 0.6% KI + (HCl), pH 6.9
 Anode current density: 10mA/cm²
 Time of electrolysis: 24hr

Fig. 1. Apparatus for electrolytic isolation of oxide inclusion in iron and steel.



Condition of isolation
 Specimen: 5 g
 Solution: iodine 30g, methanol 250ml
 Time of isolation: 5hr

Fig. 2. Apparatus for iodine-methanol isolation of oxide inclusion in iron and steel.

華脱水して用いられているが、著者らは五酸化リンを乾燥剤としてデシケーター中に 10 日間入れて乾燥した特級ヨウ素を用いた。分析結果を比較したところ、昇華脱水した特級ヨウ素を用いた場合と差は認められなかつた。

抽出分離の細かい操作はすでに知られている方法³⁾⁴⁾⁶⁾とほぼ同じであるので、ここでは省略する。抽出した残渣の組成分析は吸光光度法によつた。

2.2 各種抽出分離法における介在物の溶解度

著者らは各種抽出分離法の適用性を調べるために、ま

ず合成介在物を作りそれらの各抽出分離液に対する溶解度を調べ、ついで鉄鋼中に存在する介在物について調査することにした。

2.2.1 合成介在物

合成介在物の製法の概要はつぎのとおりである。

Wüstite (FeO) は Hematite (Fe₂O₃) を CO-CO₂ ガス中で約 1000°C に加熱して作ったもの [製法1] と 蔞酸第一鉄をアルゴン気流中で 950°C に加熱して作ったもの [製法2] の2種を用いた。X線回折の結果では両者とも純粋な Wüstite であつた。Wüstite と Silica (SiO₂) の複合介在物は、合成した Wüstite [製法2] と Silica をモリブデンボートに入れ、アルゴン気流中で 1450°C × 3hr 加熱溶解させて作った。また Wüstite と Manganosite (MnO) の複合介在物は Wüstite [製法2] および Manganosite をモリブデンボートに入れ、アルゴン気流中で 1350°C × 3hr 加熱溶解させて作った。得られた複合介在物は化学分析およびX線回折によ

つて組成を調べた結果、それぞれ 3FeO·2SiO₂ および FeO·MnO であつた。

まず合成 Wüstite の各種電解液およびヨウ素アルコール液に対する溶解度を Table 1 に示す。

Table 1 より、合成 Wüstite は pH=7 のクエン酸ソーダ電解液およびヨウ素アルコール液中でいずれも不溶解である。しかし pH=5 の電解液中では [製法1] と [製法2] で結果が異なる。両者の溶解度が異なるのは、製法が異なることによるわずかな結晶構造の違いによるものと考えられる。なお電解法の場合には、電解液に対する溶解度のほかに、酸化鉄が電気化学的に分解しないで完全に抽出されるか否かにも問題があるが、この実験からはわからないので、さらに引き続いて実際試料について検討することにしたが、それについては後述する。

つぎに複合介在物の各種電解液およびヨウ素アルコール液に対する溶解度を Table 2 に示す。

Table 2 の実験結果より、FeO-SiO₂ の複合介在物は

Table 1. Recovery % of synthetic Wüstite after treatment in several kinds of electrolytic solutions and iodine-methanol solution.

Kind of solution	Composition of solution	pH	Time(hr)	No. 1*	No. 2**
Electrolytic solution	5% Na-Citrate 1.2% KBr 0.6% KI (HCl)	7	8	100	93
			24	100	91
	5% Na-Citrate 0.2N HCl	5	8 24	100 100	30 28
Iodine-methanol	12% I ₂		6	100	98
			24	96	92

* No.1 made from hematite at about 1000°C in CO-CO₂ gas.

** No.2 made from ferrous oxalate at 950°C in Argon gas.

Table 2. Recovery % of synthetic complex oxides after treatments in several kinds of electrolytic solutions and iodine-methanol solution.

Kind of solution	Composition of solution	pH	Time (hr)	3FeO·2SiO ₂		FeO·MnO	
				(FeO)	(SiO ₂)	(FeO)	(MnO)
Electrolytic solution	5% Na-Citrate 1.2% KBr 0.6% KI (HCl)	7	8	98	—	100	97
			16	95	—	98	97
	5% Na-Citrate 0.2N HCl	5	8 16	54 36	66 49	32 9	31 9
Iodine-methanol solution	12% I ₂		8	100	100	100	98
			16	100	97	100	99

酸性電解液中では不安定で相当溶解する。すなわち pH 5 の電解液中では複合介在物中の FeO だけでなく SiO₂ もかなり溶出する。しかし pH=7 のクエン酸ソーダ電解液およびヨウ素アルコール液中では安定である。

2.2.2 鉄鋼中の酸化鉄

まず純鉄中の酸化鉄について調査した。試料は電解鉄 5kg を高周波溶解し金型に鑄込んだもので、それから分析試料を切り出し、ヨウ素アルコール法と電解法 (pH 7) によつて酸化鉄を抽出分離し両法の結果を比較した。その結果は Table 3 に示されるように電解法ではかなり低い値が得られた。真空溶融法によつて求めた全酸素分析値と比較して、ヨウ素アルコール法の値が妥当であるので、電解法では電気化学的に酸化鉄の一部が分解溶出し低値を与えたものと思われる。しかし純鉄中の酸化鉄は熱処理すると組成と形態が変化し、その条件によつてはヨウ素アルコール法と電解法の値が一致する場合のあることも経験したので、つねに電解法が低いとは限らない。それらの詳細については後述する。

つぎに鉄中に存在する酸化鉄の複合介在物の抽出分離について調査した。試料としては電解鉄 5kg を大気中で高周波溶解したものに少量の金属シリコンを添加して鑄込んだ試料について検討した。その成分は Table 4 の下の欄外に示してある。この試料から各方法によつて

Table 3. Comparison of Fe% found as iron-oxide inclusion in pure (electrolytic) iron by iodine-methanol method and electrolytic method.

Method	Fe% found as iron oxide
Iodine-methanol	0.502
Electrolytic	0.230

Ov.f. %: 0.166

Table 4. Comparison of analytical results of oxide inclusions in pure (electrolytic) iron deoxidized by silicon, by iodine-methanol method and electrolytic method.

Method	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO%	Ocal.%	Ov.f.%
Iodine-methanol	0.038	0.002	0.388	0.108	0.107
	0.038	0.002	0.378	0.105	
Electrolytic*	0.040	0.002	0.246	0.076	0.105

* Electrolyte: refer to Fig. 1

Composition (%) of sample: C tr, Si 0.03, Mn 0.02, P 0.004, S 0.005, Cu 0.03.

抽出分離した残渣の組成分析の結果を Table 4 に示す。X線回折の結果、ヨウ素アルコール法の残渣には Faya-lite (2FeO·SiO₂) と Wüstite (FeO) が共存していることがわかった。またヨウ素アルコール法の残渣から求めた酸素値と真空溶融法の酸素値はよく一致しているので、ヨウ素アルコール法によると全酸化物が抽出分離できたと考えてよい。一方電解法 (pH=7) ではヨウ素アルコール法と同じような X線回折図が得られたが、組成分析の結果は FeO の分析値がヨウ素アルコール法より若干低く出ている。これはやはり Wüstite (FeO) が完全には抽出分離されないためである。

2.3 実用鋼についての問題点

これまでは合成酸化鉄とか純鉄中の酸化鉄について述べてきたが、実用鋼中の酸化鉄を完全に抽出分離する場合には以下に述べるような問題点が存在する。

2.3.1 電解法の問題点

供試料の全量を溶解するヨウ素アルコール法にくらべて、試料の表面のみを溶解する電解法では、試料の溶解が不均一な場合は正確な結果を得ることはできない。著者らは低炭リムド鋼について検討したところ、試料表面が不均一に溶解するものがあり、その試料では酸化鉄量が異常な高値を示すことを経験した。例えば Table 5 に示すような当社製の低炭リムド鋼 2 種類について、前記 Fig. 1 の条件で電解抽出したところ試料 No. 1 は比較的一様に溶解したが、試料 No. 2 には多数の侵食孔が観察された。この試料についての介在物の組成分析の結果は Table 6 に示した。Table 6 にはさらにヨウ素アルコール法の結果も示してある。No. 1 については電解法の酸化鉄がヨウ素アルコール法より若干低いが、No. 2 は非常に高値を示している。真空溶融法による酸素値と比較して、ヨウ素アルコール法の値が妥当であり、電解法の値が異常であるといえる。この原因は No. 2 の試料においては、鋼表面が電気化学的に不均一なため、試料の溶解にともなつて孔食をおこし、介在物とともに地鉄まで脱落するためである。脱落した地鉄は通電されないで、電解液中ではもはや溶解しないで酸化鉄として定量され分析値を高くする。また pH を小さくすれば孔食を防ぐことができるが酸化鉄が溶解するのでこの方

Table 5. Composition (%) of samples
Sample: Low carbon rimmed steel.

Sample	C	Si	Al	Mn	P	S	Ov.f.
No. 1	0.17	tr	0.001	0.40	0.03	0.03	0.013
No. 2	0.08	tr	0.004	0.30	0.03	0.03	0.014

Table 6. Comparison of analyses of oxide inclusions isolated from rimmed steel by iodine-methanol method and electrolytic method.

Sample	Iodine-methanol method					Electrolytic method					Ov.f.%
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO%	MnO%	Ocal%	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO%	MnO%	Ocal%	
No. 1	0.007	0.001	0.007	0.038	0.014	0.007	0.001	0.003	tr	0.005	0.013
	0.007	0.001	0.007	0.040	0.015	0.006	0.002	0.003	tr	0.005	
No. 2	0.001	0.009	0.009	0.028	0.013	0.002	0.009	0.125	0.006	0.035	0.014
	0.001	0.008	0.010	0.032	0.014	0.001	0.007	0.131	0.004	0.038	

Table 7. Solubility of synthetic FeS and MnS in iodine-methanol solution with or without iron.

(1) Without iron

Time(hr) of dissolution	Recovery(%) of FeS	Recovery(%) of MnS
4	17	0
8	4	0

(2) With iron 5g

Time(hr) of dissolution	Recovery(%) of FeS	Recovery(%) of MnS
4	99	97
8	98	79

法は使えない。このようにリムド鋼においては電解法の酸化鉄は一般に低値を与えるが、異常な高値を与えることもあるので適用が困難であることがわかった。また Table 6 の結果から、電解法では MnO も溶解して抽出できないことも明らかである。

2.3.2 ヨウ素アルコール法の問題点

実用の炭素鋼から酸化物を抽出する場合、硫化物や窒化物が誤差の原因となる。そこでまず FeS, MnS がヨウ素アルコール液中でどのような溶解性を示すかを検討した。すなわち、硫酸第一鉄および炭酸マンガンを硫化水素中で約 1000°C × 2hr 加熱して合成 FeS および MnS を作った。化学分析および X 線回折で純粋であることを確かめたのち、ヨウ素アルコール液中で攪拌溶解して、その不溶解残渣を分析した結果は Table 7 のようであった。

硫化物のみを溶解した場合は Table 7 の (1) に示すように数時間程度でもほとんど溶解しているが、電解鉄と一緒に溶解すると (2) に示すように大部分の硫化物は不溶解で残留する。しかし、この場合でも溶解時間を長くするか液温を高くするか、あるいは二硫化炭素で残渣を洗浄するなどの処理をすると、硫化物は完全に溶解する。実用鋼の酸化物の抽出には、二硫化炭素で

残渣を洗浄することによって硫化物の影響を除き好結果を得ている。しかし実用鋼における硫化物は硫化マンガンの抽出の場合であり、酸化鉄では影響が少ない。これらに関する検討結果は別途に報告する予定である。

またヨウ素アルコール法は鋼中の窒化アルミニウムのような窒化物の抽出にも利用される¹¹⁾ので、実用鋼中に窒化物が存在すると、酸化物を抽出分離するときに同時に抽出されて正の誤差を与える。しかし窒化鉄はヨウ素アルコール液に完全に溶解するので酸化鉄への影響はないが、難溶性の窒化物を作るような元素については、残渣処理や分析値の補正などを考慮する必要がある。

2.3.3 試料調製上の問題点

介在物の分析試料としては、通常酸溶解法(迅速法)では切削片、電解法では円柱状、ヨウ素アルコール法では円板状のものを使用しているが、試料の形状はその調製の手間および溶解に要する時間を左右し、実用上大きな問題である。とくに母材の形状によつては試料の調製

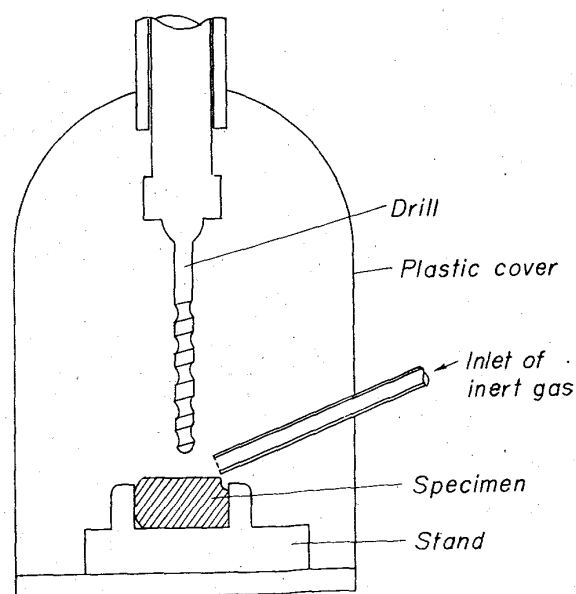


Fig. 3. Apparatus for drilling specimen of steel in inert gas.

Table 8. Influence of atmosphere during drilling of specimens
(Results of analysis of non-metallic inclusions)

Atmosphere	Oxide inclusion					Ov.f.%
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO%	MnO%	Ocal.%	
In argon	0.004 0.003	0.009 0.009	0.015 0.014	0.024 0.024	0.015 0.015	0.015
In air	0.004 0.003	0.009 0.008	0.032 0.034	0.024 0.027	0.019 0.019	

Composition (%) of sample (rimmed steel): C 0.08, Si tr, Al 0.004, Mn 0.30, P 0.03, S 0.03

が非常に困難な場合もある。ヨウ素アルコール法の場合は削り試料を使用してもよいが、切削中の空気酸化を無視することができず、とくに酸化鉄量を過大にするおそれがある。これを防ぐためにアルゴン雰囲気中で採取する方法を試みてよい結果を得た。

すなわち、低炭リムド鋼 (C 0.08, Si tr, Mn 0.30, P 0.03, S 0.03) を Fig. 3 のような装置を用い、純アルゴンガスを噴射しつつその雰囲気中で採取した削り

試料と大気中で採取した削り試料の介在物を、ヨウ素アルコール法によつて抽出分離し組成分析した結果を Table 8 に示す。

Table 8 からわかるように大気中の削り試料では酸化鉄が過大となる。それにくらべて Fig. 3 の装置によつて採取した削り試料では、介在物から求めた酸素値と真空溶融法の全酸素値とよく一致しており、その酸化鉄 (%) は妥当と考えられる。このようにアルゴン雰囲気中

で採取すれば、削り試料も用いることができ試料の調製や溶解に要する時間が短縮されるので便利である。

3. 鉄鋼中の酸化鉄の存在形態について

これまで鉄鋼中の酸化鉄の抽出分離法について種々検討し、問題点を明らかにしてきた。つぎに、得られた知識と技術をもとにして純鉄中の酸化鉄の形態についてとくに熱処理との関係を調査したので、その結果を述べる。

固体鉄中の酸素についてはかなり古くから固溶して存在するという説^{12)~15)}と、溶解度は非常に小さくたとえば <0.003%¹⁶⁾でほとんど固溶しないという説¹⁶⁾¹⁷⁾があつて現状ではまだいずれとも決め難く、解決は将来に残されている感がある。また固体鉄中の酸化鉄については W. A. FISHER¹⁸⁾¹⁹⁾が主として顕微鏡によつてかなり詳細な研究を行なつてゐる。それによると変態温度 (約 570°C) 以上から水急冷した試料には Wüstite が存在し、それ以下の温度から急冷した試料には Magnetite が存在すると述べている。しかし両試料の酸化鉄を電解法によつて抽出分離した結果では両試料間

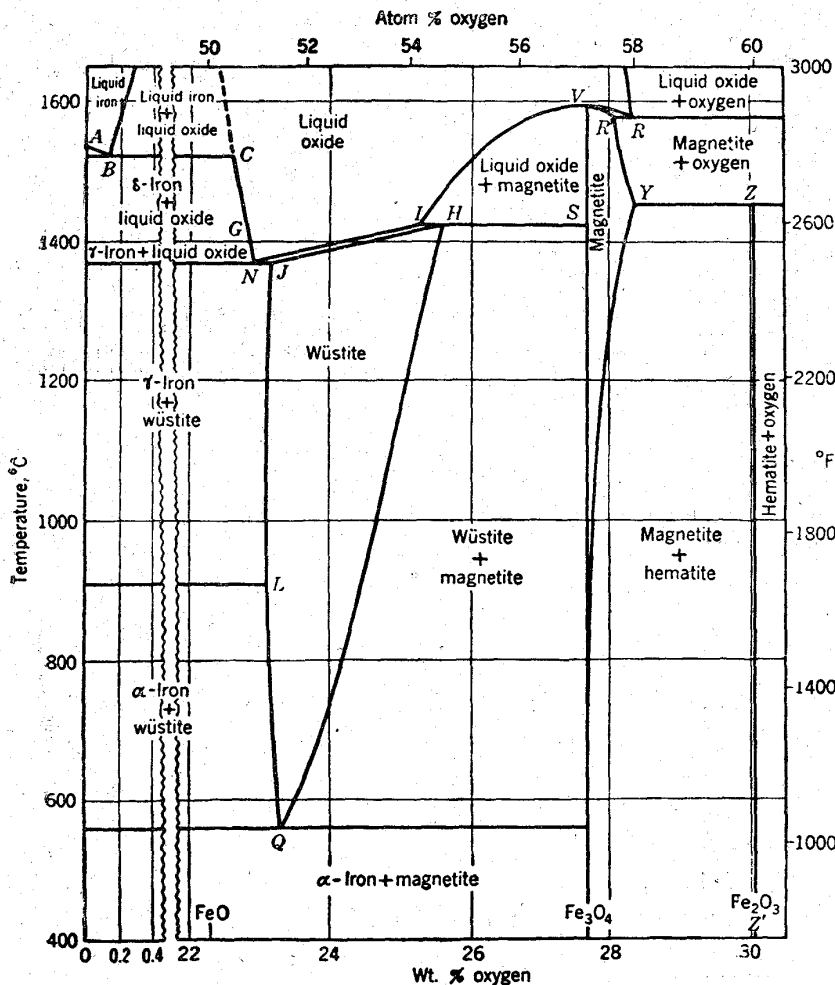


Fig. 4. Temperature-composition diagram for the iron-oxygen system²⁰⁾.

Table 9. Marks of samples.

L: Original sample cast at about 1540°C.
H: Original sample cast at about 1570°C.
L-1, H-1: 5hr, 1200°C in argon/water quench
L-2, H-2: 72hr, 500°C in argon/water quench.

にあまり差がなく、一方真空溶融法の酸素分析値に比較するとかなり低い値(約70%)が得られたと述べている¹⁸⁾。

また著者らはつぎのような経験をした。種々の熱処理をほどこした純鉄中の酸化鉄を、ヨウ素アルコール法と電解法で抽出分離し、その中の鉄分を定量した結果、両法の値は比較的良好一致する場合と一致しない場合があ

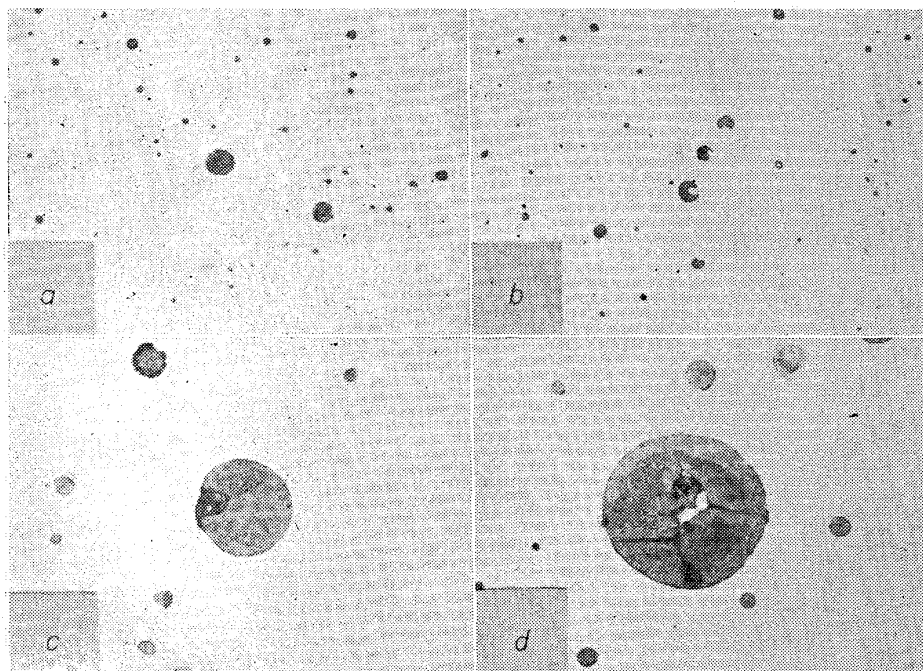


Photo. 1. Microstructures of iron oxide in pure iron after heat treatment (No etching $\times 500$) (1/2)
a: Sample L-1, b: Sample L-2, c: Sample H-1.
d: Sample H-2

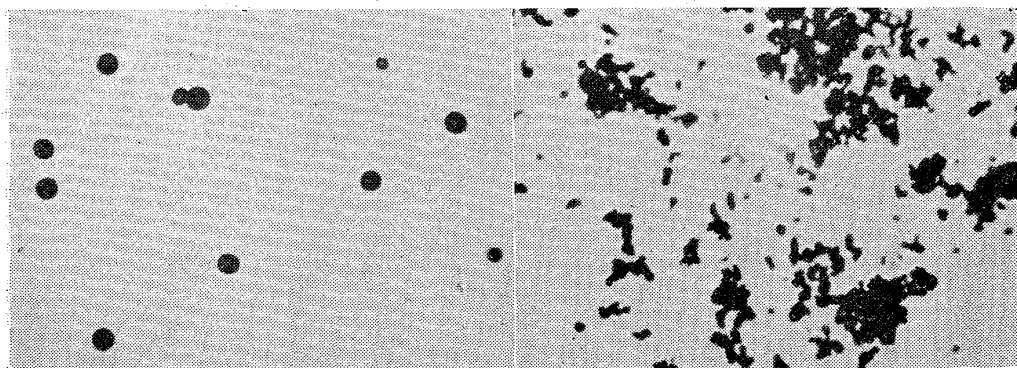


Photo. 2. Microstructures of iron oxide isolated from pure iron after heat treatment, by iodine-methanol method. ($\times 500$) (1/2)
a: Sample L-1, b: Sample L-2.

ること、またヨウ素アルコール法で定量した酸化鉄を“FeO”と仮定して酸素に換算し、それと真空溶融法の酸素分析値と比較した場合も比較的近い値が得られる場合と得られない場合のあることを経験した。これらの事実から、鉄中の酸化鉄は熱処理によつて組成や形態が変化し、それが酸化鉄の抽出分離に影響をおよぼすことが考えられた。

固体鉄中の酸素あるいは酸化鉄の形態を明らかにすることは、鉄鋼におよぼすこれらの影響を究明する基礎として重要なことと思われるが、上述のように現状ではなお不明な点が多いので、著者らはまず純鉄中の酸化鉄の形態について検討することとし、主として抽出分離法を用いて酸化鉄を抽出し、それをX線分析あるいは化学分析をして調査する方法をこころみ

本論に入る前に Fig. 4 の Fe-O 系状態図²⁰⁾によつて考察する。鉄の酸化物は平衡する酸素分圧に応じて Hematite, Magnetite および Wüstite が存在するが鉄中の酸化鉄は空気と隔離され鉄と共存しているので、平衡状態としては Wüstite と Magnetite だけを考慮すれば十分であろう。Wüstite は 570 ~ 1400°C の間に存在し、習慣上“FeO”と表わしているが、いわゆる Cation Vacancy のために化学量論的な“FeO”ではなく、いまそれを Fe_xO として表わすと x の値は 1 より小さく、0.83 ~ 0.95 の範囲にある。570°C 以下では Wüstite

は共析的に分解し、 α 鉄と Magnetite になる。

以上は Fe-O 系の問題であるが、固体鉄中の酸化鉄の場合にはそれがどの程度 Fe-O 系状態図に一致し、また抽出分離にどのように影響するかなどの諸点に問題がある。

3.1 試料の調製と熱処理

電解鉄 5kg をマグネ

シヤるつぼ (内径 85mm, 高さ 250mm) に入れ大気中で高周波溶解し金型に鑄込んで試料とした。実験に供した試料は約 1540°C から鑄込んだもの (以下 L 試料と記す) と, 約 1570°C から鑄込んだもの (以下 H 試料と記す) との 2 種類である。試料はその鑄込み温度によつて介在する酸化鉄の大きさが異なり, 後述のようにそれが実験に影響するので, 比較のためにこの 2 試料を用いた。

溶製した試料の化学組成 (%) は C 0.003, Si 0.002, Mn 0.002, P 0.017, S 0.004, Al 0.002, Cu 0.004, Cr 0.002, Mo 0.003 であつた。これらの試料から切り出した試験片はつぎのように熱処理して実験に供した。供試料の記号と熱処理の関係は Table 9 の通りである。

3.2 顕微鏡による観察

まず固体金属試料の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1 からわかるように, 鑄込み温度の高い H 試料 (写真の c, d) は酸化鉄が大きい。また 500°C × 72 hr の L-2, H-2 (写真の b, d) では酸化鉄の内部に白色の α 鉄が析出している。

Photo. 2 は熱処理した L 試料からヨウ素アルコールによつて抽出した酸化鉄の顕微鏡写真である。L-1 から抽出した酸化鉄の形状は固体金属試料の場合とほとんど同じであるが, L-2 からのものは粒が微細化し, 磁性

を帯びていて雲状に集合しやすい。磁気分離した結果でも L-1 試料から抽出した酸化鉄には磁性がなく, L-2 試料からのものは磁性の強いことがわかつた。

3.3 X線回折結果

Fig. 5 は, L, L-1 および L-2 からヨウ素アルコールで抽出した酸化鉄の X 線回折図, Table 10 は X 線回折の ASTM 表である。

まず L-1 から抽出した酸化鉄の回折結果 (中段) は ASTM カードの Wüstite に完全に一致しており, これには Magnetite も Hematite もまた金属鉄も検出されなかつた。一方 L-2 から抽出した酸化鉄 (下段) は完全に Magnetite であり, これには Wüstite も Hematite もまた金属鉄も検出されなかつた。それに対して鑄込みのままの L から抽出した酸化鉄 (上段) には Wüstite と Magnetite が共存しており, しかも Wüstite の回折線はピークが二つに分かれている。回折線のピークが異なることは格子定数の異なるものが存在し, それは後述のように Wüstite 中の鉄含有量の異なることを意味するので, 鑄込みのままの試料中には Wüstite と Magnetite が共存し, しかも Wüstite には鉄含有量の異なるものが混在していることがわかる。

3.4 酸化鉄の分離とその化学分析結果

前述の各試験片からヨウ素アルコール法および電解法

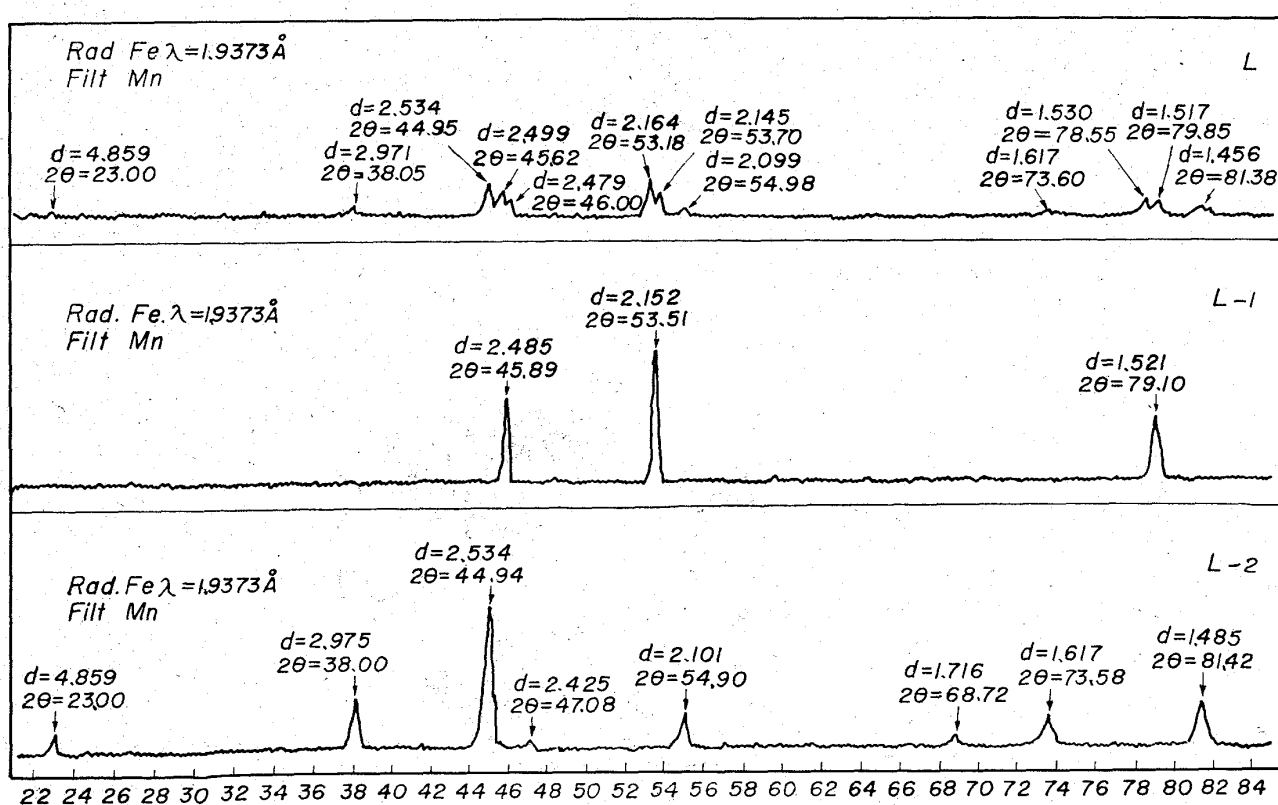


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of iron oxide isolated from pure iron before or after heat treatment, by iodine-methanol method.

によつて介在物を抽出分離し、化学分析によつてその中の鉄分を定量し、さらに鉄分から酸素に換算し、その値と真空溶融法の酸素分析値とを比較した。

ヨウ素アルコールによつて各試料から抽出した介在物の酸化鉄以外の成分は SiO_2 0.004%, Al_2O_3 0.002%, MnO tr. で、これらの成分については試料間に差異は認められなかつた。また真空溶融法の酸素分析値も熱処理によつて全く変化しなかつた。それに対して介在物中の鉄分は熱処理によつてかなり変化した。Table 11 に介在物中の鉄分の分析結果を示す。なお Table 11 にはこれらの鉄分が酸素と結合し、 FeO 、 Fe_3O_4 および Wüstite (該当温度で鉄と平衡している状態) の形で存在すると想定して鉄量から計算した酸素換算値も併記した。Wüstite は Fe-O 系状態図によると、O 量としては 23.1~25.6% の範囲であるが、鉄と平衡する場合は

その温度における下限の値をとるはずであるから、1200°C では約 23.2% である。したがつて 1200°C において鉄と平衡する Wüstite の酸素は鉄量に $23.2/76.8$ を乗じて求めた。

Table 11 からわかるように、介在物中の鉄量は 1200°C に加熱した試料 L-1, H-1 が最も多く、500°C に加熱した試料 L-2, H-2 が最も少なく、元の試料 L, H は両方の中間にあるが大体 L-1, H-1 に近い。真空溶融法によつて求めた全酸素値は熱処理によつて変化していないので、介在物中の鉄量の変化は酸化鉄の鉄と酸素の比が変化したことを意味し、1200°C × 5 hr では鉄量が高く、500°C × 72 hr では鉄量が減少することがわかる。

X線回折の結果、L-1 の酸化鉄は Wüstite であり、L-2 の酸化鉄は Magnetite であるので、Table 11 において L-1 の場合に Wüstite、L-2 の場合には Magnetite として酸素に換算すると * の枠内の O% はよく一致することがわかる。それに対し ** の枠内の O% は H-2 の方がやや高い値を示している。後述のように 500°C における Magnetite の生成には長時間を要することがあるので、H-2 の場合には完全に Magnetite に変つていなかつたためと考えられる。また Table 11 の真空溶融法の酸素値には酸化鉄以外の介在物例えば SiO_2 、 Al_2O_3 の酸素も含まれているので、これらに相当する酸素量が 0.003~0.004% 存在することを考慮に入れると L-1, L-2 および H-1 の場合、酸化鉄から計

Table 10. Index to the X-ray powder of Wüstite and magnetite.

Wüstite			Magnetite		
d Å	I/I_0	hkl	d Å	I/I_0	hkl
2.486	80	111	4.86	30	111
2.153	100	200	2.97	60	220
1.523	60	220	2.530	100	311
			2.425	10	222
			2.097	50	400
			1.714	40	422
			1.615	60	333, 511
			1.484	70	400

Table 11. Fe% found as oxide in pure iron (electrolytic iron) and calculated oxygen value (%) corresponding to FeO , Fe_3O_4 and Wüstite.

Sample	FeO% as oxide	Average Fe% as oxide	O% corres. to FeO	O% corres. ⁽¹⁾ to Wüstite	O% corres. to Fe_3O_4	Ov.f.% ⁽²⁾
L	0.505 0.498	0.502	0.144	(0.152)	0.192	0.166 0.168
L-1	0.515 0.519	0.517	0.148	0.157*	0.198	0.167 0.167
L-2	0.419 0.411	0.415	0.119	—	0.159*	0.168 0.166
H	0.549 0.552	0.551	0.158	(0.167)	0.210	0.175
H-1	0.576 0.580	0.578	0.166	0.176**	0.221	0.178
H-2	0.492 0.495	0.494	0.143		0.189**	0.175

(1) Oxygen content in Wüstite being in equilibrium with Fe at 1200°C is 23.2%.

(2) Oxygen value as iron oxide is 0.004% less than Ov.f.% because of presence of SiO_2 , Al_2O_3 etc.
*, **: Each pair of oxygen values is expected to agree.

Table 12. Comparison of analysis of iron found as iron oxide isolated from pure iron before or after heat treatment, by iodine-methanol method and electrolytic method.

Specimen	Fe%	
	Iodine-methanol method	Electrolytic method
L	0.502	0.230
L-1	0.515 0.519	0.093 0.075
L-2	0.419 0.411	0.392 0.404

算した酸素値と真空溶融法の全酸素値はほぼ一致することがわかる。つまりヨウ素アルコール法抽出—化学分析の手法によつても、1200°C × 5 hr の試料 L-1, H-1 中の酸素はほぼ完全に Wüstite で鉄と平衡する酸素量を持ち、一方 500°C × 72 hr の試料 L-2 の酸化鉄はほぼ完全に Magnetite として存在することを確認できた。

つぎにこれらの試料を電解法で処理して介在物を抽出分離し、その中の鉄量を分析した結果をヨウ素アルコール法抽出の場合と比較した。それを Table 12 に示す。すなわち電解法では L-1 の酸化鉄はほとんど抽出されおらず、一方 L-2 試料ではほぼ完全に抽出が行なわれ、L 試料では大体半分が抽出されていることがわかった。つまり電解法でも純鉄中の Magnetite はほぼ完全に抽出できるが、Wüstite はほとんど抽出できないという興味深い結果が得られた。FISCHER¹⁸⁾ が電解法で抽出した酸化鉄から計算した酸素値と真空溶融法の酸素値を比較して、前者が常に低い値であつたと述べているのは、このあたりに原因があるようにみうけられる。またヨウ素アルコール法と電解法を使いわけることによつて鉄中の Wüstite と Magnetite をおおよそ区別することもできる。

3.5 純鉄中における酸化鉄の Wüstite から Magnetite への変態について

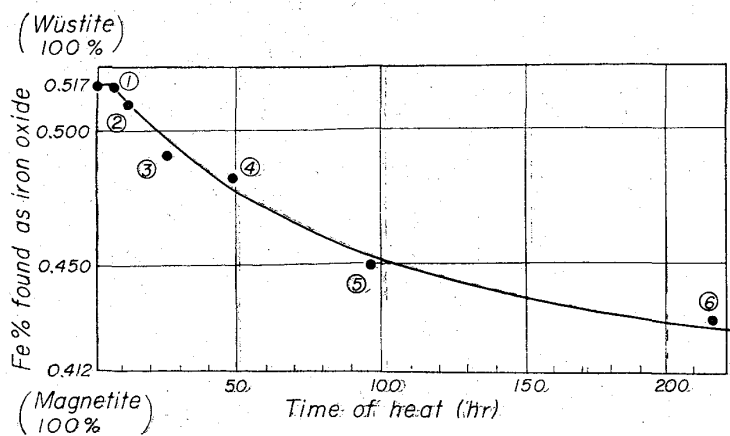
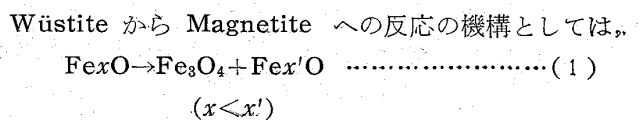
これまでの実験によつて純鉄中の酸化鉄はおおよそ Fe-O 系状態図にしたがい変態点 (570°C) 以上で Wüstite, それ以下では Magnetite として存在することがわかったが、さらに Wüstite から Magnetite へ、あるいは Magnetite から Wüstite への変態の速度や機構について調査した。

まず試料としては L-1 (1200°C × 5hr) を用い、500°C で種々の時間加熱後水急冷してそ

の中の酸化鉄をヨウ素アルコール法で抽出し、それを化学分析あるいは X線分析して調査した。L-1 試料の酸化鉄は前述の実験により完全に Wüstite であることが確認されており、その酸化鉄としての鉄量は 0.517% であるが、これが Magnetite に変化するとその鉄量は減少し、変化が完了すれば 0.412% になるはずである。化学分析の結果を Fig. 6 に示す。鉄量が 0.517% のとき Wüstite 100%, 0.412% のときは 0% (Magnetite として 100%) であるが、Wüstite には鉄含量の異なるものがあるので縦軸を簡単に Wüstite % で表わせない。それで縦軸には酸化鉄として存在する鉄量 (%) をとつてある。また X線分析の結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 6 によると 5 hr までは酸化鉄の鉄量に変化がなく、10 hr 以上で減少が始まるがその減少は緩慢で 200 hr 加熱してもなお Wüstite が残存している。一方 Fig. 5 および Table 11 によつて 500°C × 72 hr 加熱した試料 L-2 の中の酸化鉄は完全に Magnetite に変わることが確認されているので、この変態速度は試料の熱的履歴によつて影響を受けることがわかる。

X線分析によつてさらにぐわしい反応の機構が解明できた。Fig. 7 は縦軸に Wüstite と Magnetite の X線強度比 (分子に Wüstite の X線強度, 分母に Wüstite + Magnetite の X線強度をとる), 横軸に酸化鉄として存在する鉄量 (%) をとつてある。各プロットの番号は Fig. 6 のプロットの番号と対応しており、また各プロットの数字は Wüstite の格子定数を示すものであるが後述のように Wüstite の格子定数の増加は鉄含有量の増加を意味している。



Oxygen value of each sample is 0.167%.
 ①~⑥: number of experiment

Fig. 6. Process of change from Wüstite to magnetite in pure iron during heating at 500°C for various times.

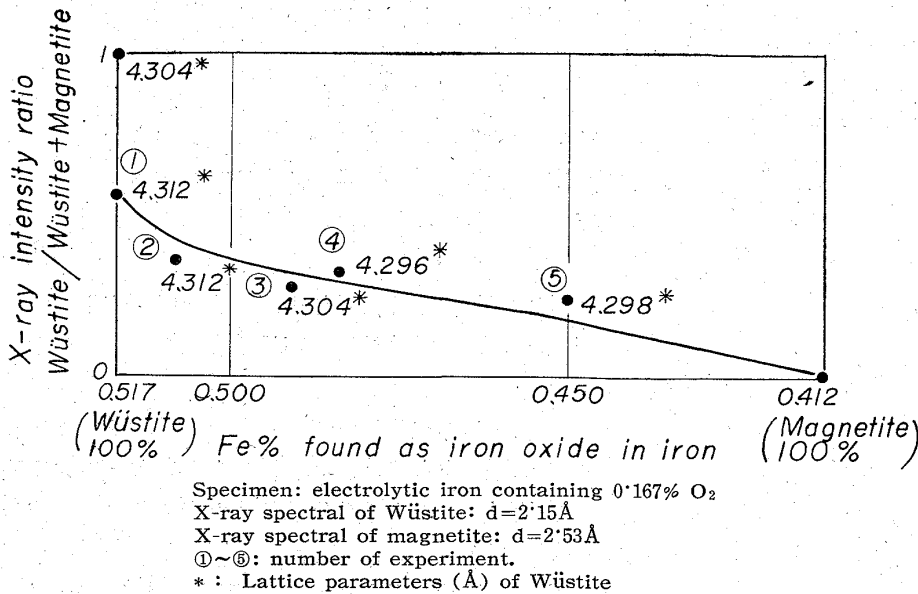
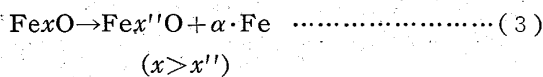
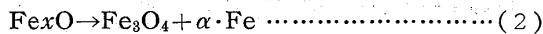


Fig. 7. Relation between composition of iron oxides in pure iron and X-ray intensity ratio.



の3つが考えられる¹⁸⁾。反応(1)においては Wüstite が一部 Magnetite へ変化するので X線強度比は減少するが、余剰の鉄分は Wüstite の鉄量の増加に消費されるので、全体としては酸化鉄として存在する鉄量には変化はない。Fig. 7 のプロット①がこれに相当するが、それはまた Wüstite の格子定数の増加からも裏付けされている。反応(2)では Wüstite から Magnetite へ変化する際 $\alpha \cdot \text{Fe}$ を析出するが、この場合には X線強度比の減少とともに、析出した $\alpha \cdot \text{Fe}$ がヨウ素アルコール液に溶解するので鉄量の減少も起きる。Fig. 7 のプロット②がこれに相当する。反応(3)は Wüstite の鉄量が減少し $\alpha \cdot \text{Fe}$ を析出する反応である。この場合 X線強度比の変化は起らないが、Wüstite の格子定数は減少し、また酸化鉄としての鉄量も減少する。Fig. 7 のプロット③④⑤がこれに近い。

以上の反応の機構を総括すると、まず 5 hr までの加熱では反応(1)で Magnetite の析出と Wüstite の鉄量の増加が起こり、ついで反応(2)が起こり Magnetite とともにさらに金属鉄を析出し、続いて反応(3)も併行して起こり、一度増加した Wüstite の鉄量は再び減少し、金属鉄を析出することが判明した。この反応は一般に緩慢で試料の熱的履歴によつて影響を受ける。これに対して酸化鉄を Magnetite としてのみ含む L-2 試料を 1200°C に加熱したところ、すでに 2 hr で完全に Wüstite に変わっていたので、この変態速度は 500°C にお

ける Wüstite から Magnetite への変態にくらべると非常に速いことがわかった。

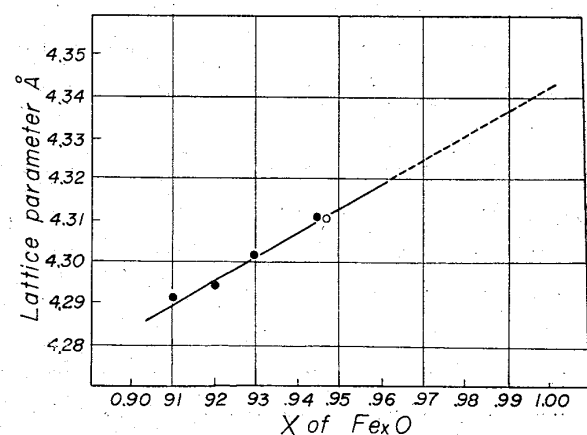
なお前述の格子定数と鉄量の関係については E. R. JETTE, F. FOOTE²¹⁾や W. A. FISCHER²²⁾などのデータを基にして縦軸に格子定数、横軸に Fe_xO の x をとつて作図したところ、極めて良好な直線関係が得られることがわかった。これを Fig. 8 に示す。

Fig. 5 の L-1 試料の X線回析図から格子定数を求め、Fig. 8 を利用して酸素量を求めると約 23% で大体鉄と平衡する

Wüstite の組成であることがわかった。また W. A. FISCHER²²⁾らが Wüstite を 200~300°C に加熱すると Fig. 9 に示すように著しく高い格子定数が得られたと報告しているので、純鉄中の酸化鉄についても同様なことが起るか否かを調べるため L-1 試料を 300°C × 24 hr 加熱して水急冷し、ヨウ素アルコール法でその中の酸化鉄を抽出し X線分析したところ格子定数 4.34 Å という非常に高い値が得られた。これを Fig. 8 に外挿するとほぼ FeO の化学量論に近く、状態図にはない Wüstite であることがわかった。

3.6 リムド鋼中の酸化鉄

純酸素転炉で製造した低炭素リムド鋼で厚さ 1 mm ま



● E. R. Jette, F. Foote²¹⁾ *

○ W. A. Fischer, et.²²⁾

* Data given by E. R. Jette and F. Foote are multiplied by 1,002 because of the relation $\text{Å} = 1.002\text{KX}$.

Fig. 8. Relation between lattice parameter and composition of Wüstite.

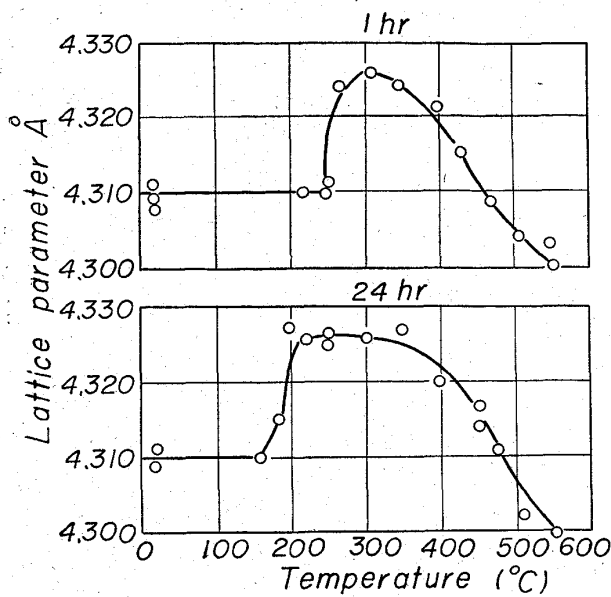


Fig. 9. Relation between lattice parameter of Wüstite and temperature heated for 1 or 24hr.²²⁾

で圧延後約 700°C で脱炭焼鈍した薄板試料 (C=0.005, Si=tr, Mn=0.4) 中の酸化鉄をヨウ素アルコール法で抽出し、残査をX線分析して調査した結果、その中の酸化鉄は Magnetite であつて Wüstite はほとんど存在しなかつた。

したがつて鉄鋼中の酸化鉄は徐冷試料にあつては Magnetite として存在し、急冷試料では Wüstite として存在すると思われる。

従来、介在物の分析結果から酸素を求める場合は鉄分を定量し“FeO”に相当する係数をかけて酸素を求めていたが Magnetite の場合は“Fe₃O₄”に相当する係数をかけないと酸素が低値となる。酸化鉄が少ない場合はその影響は小さいが、低炭リムド鋼のように酸素量が高い場合にはかなり影響が大きいので、酸化鉄の形態に応じた係数を選ばなければならない。

Table 11 で説明したように純鉄中の酸化鉄はヨウ素アルコール法によつてほぼ完全に抽出され、それから適当な係数を乗じて計算した酸素値は真空溶融法の酸素値とよく一致すると述べたが、実用のリムド鋼ではしばしば一致しない場合がある。

〔介在物からの酸素値が真空溶融法より高い場合は硫化物、炭化物および窒化物の影響が完全に除去されなためと考えられ、一方低い場合は溶液に水分が混入するか溶解中に液温が上昇し、酸化物の一部とくに MnO が溶解するなどの原因が考えられるが、それらの諸点に十分注意を払つてもなお一致しない場合もある。

これらについては実用リムド鋼中の酸素の形態に関連

して、今後もなお検討を続ける予定である。

4. 結 言

鉄鋼中の酸化鉄をできるだけ完全に抽出分離するために電解法とヨウ素アルコール法を検討し両方法の特徴と問題点を明らかにした。また確立した抽出分離の技法を用い、これにX線分析などの方法も併用して鉄鋼中の酸化鉄の存在形態、とくに熱処理による形態の変化について調査した。それらの結果を要約すればつぎのとおりである。

(1) 合成した酸化鉄 (Wüstite およびそれと SiO₂, MnO との複合介在物) および純鉄中に存在する酸化鉄について検討した。合成酸化鉄はヨウ素アルコール液および電解液 (pH=7) にほとんど溶解しなかつた。しかし鉄鋼中の酸化鉄の場合には、電解法では Magnetite はほぼ完全に抽出されるが Wüstite はほとんど分解消失するので一般に低値を与えた。また実用鋼 (リムド鋼) の場合は電解法ではしばしば表面が孔食を起し、これが原因で酸化鉄の定量値が異常に高くなることがあつた。したがつて電解法では酸化鉄を正確に求めることは困難である。これに対してヨウ素アルコール法では Magnetite だけでなく Wüstite も完全に抽出されるので酸化鉄の定量にはヨウ素アルコール法の方が適している。

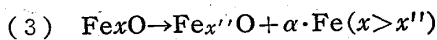
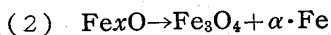
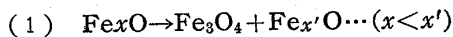
(2) ヨウ素アルコール法で介在物を定量するための試料採取方法を検討し、空気酸化をさけるためにアルゴン雰囲気中で採取する簡便な方法を見出し、好結果を得た。

(3) 純鉄中の酸化鉄は熱処理によつて形態が変化する。その変化は Fe-O 系状態図とほぼ一致する。すなわち 570°C 以上で Wüstite、それ以下では Magnetite として存在する。また Wüstite の鉄含有量はほぼ Fe-O 系状態図の Fe 側の値をとるが、熱履歴の影響で Magnetite も共存するときは鉄含有量の異なる種々の Wüstite が混在する。

(4) 純鉄中の酸化鉄から計算した酸素値と真空溶融法の酸素値が大体一致することから、純鉄中の酸素は 1200°C および 500°C では大部分が酸化鉄として存在し、酸素が固溶しているとしてもわずかではないかと考えられる。

(5) 500°C 加熱において純鉄中の Wüstite が Magnetite へ変化する速度は試料の熱的履歴によつて影響を受ける。鑄込みのままの試料は比較的早く進行するが一度加熱して酸化鉄を完全に Wüstite に変えた試料では非常に遅くなる。また X線分析によつて反応のメカニズムを追究した結果、反応の途中において格子常数の異

なる Wüstite が出現するなど次式のようにかなり複雑な経路をとることを明らかにした。



(6) 純鉄を 500°C に長時間加熱してその中の酸化鉄を一度 Magnetite にした試料を 1200°C に加熱した場合 Magnetite から Wüstite への変化はかなり速く遅くとも 2 hr 以内で完了する。

(7) Wüstite の格子定数と鉄含量の間には直線的な関係があるので酸化鉄の鉄含量は抽出分離後 X線回折することによつて容易に知ることができる。

(8) 焼鈍した鉄鋼中の酸化鉄はほとんど Magnetite として存在するので、介在物の酸化鉄から酸素を求める場合はそれに見合う係数を選定する必要がある。

以上の実験を通じて鉄鋼中の酸化鉄の抽出分離上の問題点が明らかとなり、方法の信頼性とか適用性を明確にすることができた。また鉄鋼中の酸素、とくに酸化鉄の形態についても多くの知見を得ることができた。これらの結果は鉄鋼の性質と酸素との関係を解明する上にも参考になると思われる。

文 献

- 1) J.H.S. DICKENSON: J. Iron & Steel Inst., 113 (1926), p. 177
- 2) 小林佐三郎, 金森祥一, 越谷粕蔵: 鉄と鋼, 25 (1935), p. 1074
- 3) 和田猪三郎: 学振報告19委-1918 (1947), -2018 (1948)
- 4) P. KLINGER & W. KOCH: "Beitrage zur Metallkundlichen Analyse" (1949)
- 5) T. E. ROONEY, W. W. STEVENSON & T. RAINE: J. Iron & Steel Inst., Spec. Rept. 109 (1937), p. 114
- 6) 前川静弥, 海老原三代重: 分析化学 6 (1957), p. 715
- 7) O. WERNER: Z. Anal. Chem., 121 (1941), p. 385
- 8) 大倉与三郎: 金属学会誌 24 (1960), p. 237, p. 289
- 9) R. WASMUHT, P. OBERHOFFER: Archiv. Eisenhüttenw., 2 (1929), p. 829
- 10) 森脇和男: 鉄と鋼, 27 (1941), p. 965
- 11) 鉄鋼化学分析全書(丸善)第8巻, p. 121
- 12) H. SCHENK-HENGLER: Archiv. Eisenhüttenw., 5 (1931/32), p. 209
- 13) PFIL: J. Iron & Steel Inst., 123 (1931), p. 237
- 14) VOGEL-MARTIN: Archiv. Eisenhüttenw., 6 (1932), p. 109
- 15) A. U. SEYBOLT: J. Metals, May (1954), p. 641
- 16) F. WEBER, W. A. FISCHER & H. ENGELBRECK: Stahl u. Eisen, 74 (1954), p. 1521
- 17) ESSER-CORNELIUS: Stahl u. Eisen, 53 (1933), p. 885
- 18) W. A. FISCHER & M. WAHLSTER: Archiv. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 1
- 19) W. A. FISCHER & T. A. CHMITZ: Archiv. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 817
- 20) L. S. DARKEN & R. W. GURRY; J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 21) E. R. JETTE & F. FOOTE: J. Chem. Phys., 29 (1933), p. 1
- 22) W. A. FISCHER, A. HOFFMANN & R. SHIMADA: Archiv. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 521