

鋼中の珪酸鹽摘出法

(日本鐵鋼協會 第7回講演大會講演)

小林 佐三郎

目次

- I. 緒言
- II. 珪酸鹽の摘出方法
 - 1. 高珪酸鹽の定量法
 - 2. 低珪酸鹽の定量法
- III. 實驗例
 - 1. 高珪酸鹽
 - 2. 低珪酸鹽
 - 3. 鋼塊中の珪酸鹽
- IV. 總括

I. 緒言

珪素等に依て脱酸を行つた所謂脱酸鋼は常に多少の珪酸鹽を含有し鋼の材質に悪影響を及ぼすものとされ其含有量若くは性状を知ることは材質調査及製鋼上の見地から甚だ必要である。珪酸鹽は鋼中の酸化物としては最も耐酸安定で其定量法も比較的容易である。ステッド氏¹⁾は鋼を稀硝酸に溶解して珪酸マンガンを分離しディツケンソン氏²⁾は更に進んだ定量法を選定して鋼塊内に於ける珪酸鹽の分布、組成及顯微鏡的外觀等を試験したが此方法は其後多くの人に利用されハーティ氏³⁾は更に之を改良して利用してゐる。珪酸鹽定量法としては是等の方法以外にもアンマン氏⁴⁾其他の諸

法が提出されてゐるが多量の試料を處理して比較的簡単に珪酸鹽を検するにはディツケンソン氏の方法が便利であるとされ本實驗も此方法を檢索し多少の修正を加へたのである。

次にディツケンソン法はハーティ氏の研究された如く珪酸量多き所謂高珪酸鹽の定量法で FeO , MnO 等の含量多き低珪酸鹽は定量されない。鋼中には高珪酸鹽と共に稍多量の低珪酸鹽をも含有するので茲に低珪酸鹽摘出法を選定したのである。此摘出方法は定性的のものであるが従來は單に高珪酸鹽の觀察で終つたものが本法の利用により低珪酸鹽に就ても多少の觀察を進めることが出來て好都合である。茲に是等の方法と實例の一部に就て述べる。

II. 珪酸鹽の摘出方法

1. 高珪酸鹽の定量法：—ディツケンソン法はハーティ氏の修正法との主なる差異は鋼地質より摘出した珪酸鹽を前法は直に濾過灼熱して秤量するに反し後法は低温で乾燥し珪酸鹽の酸化を防ぐに在る。是等の高珪酸鹽定量法に就て種々の檢索を行つた結果を要約すれば次の如くである。

(1) ディツケンソン法に據るときは秤量の際に於ける珪酸鹽が赤褐色を呈すること多く混入せる微量の酸化鐵若くは珪酸鹽の一部が酸化されるのを觀る。

¹⁾ Ir. St. Mag., 1905, p. 105

²⁾ J. I. S. Inst., 1926 (I) p. 177

³⁾ Carnegie Inst. M. Mit. Invest., Bull. 37

⁴⁾ St. u. E., 1927, p. 1536

(2) ハーティ法に據る珪酸鹽は上記の如く酸化される虞れは少いが分析所要日数はディ ツケンソン法に比し數日乃至十數日の多くを要し迅速を期する場合には不適當である。

(3) 兩分析法に據る分析値はハーティ法が稍低値を得る傾向であるが其偏差は比較的少いものである。ディ ツケンソン法に據るときは多少の不純物を混入する虞れはあるが迅速を要する場合には此方法を利用して大過無き結果が得られる。

(4) 鋼の種類に依て試料溶解に甚しき難易があり硝酸濃度は7~15%の範圍に於ては殆ど差異なき結果が得られ又一回の溶解繼續時間を短くすれば鹽基性鐵沈澱等を生ずる事は少い。従て試料溶解が困難の場合には硝酸濃度を15%迄増し各回の溶解繼續時間を約24時間とすれば適當である。

(5) 硝酸に稍難溶の炭化物特にクロムを含む炭化物等が多量に析出する場合には之を分解して珪酸鹽より分離するには多大の困難を感じ其爲に一部の珪酸鹽を溶解遁逃せしむることが多い。斯の如き難溶性の炭化物を含有する鋼試料は豫め變態點以上より焼入を行つて析出炭化物を僅少として置けば操作も容易で且珪酸鹽を溶解し去る虞れは少い、鋼中の珪酸溶解度は温度の上昇と共に増すものとされてゐるが炭素鋼を800°C内外より焼入した試料と之を焼鈍した試料の場合とを比較しても珪酸鹽分析値には殆ど差異を認められない。然るにニ、ケルクロム鋼等の如くクロムを含む試料の場合には焼戻試料は却て焼入試料よりも10%以上の低値を得る事が多い。これは焼戻試料より多量の炭化物を析出し之を完全に分解する爲に硝酸及過マンガン酸加里の混合濃液で稍長時間處理するために其一部を溶解せしむるに因る。

従て是等の試料は豫め焼入若くは完全なる焼鈍處理を行ふを適當とする。

(6) 不純珪酸鹽を淨化するためのアルカリ處理は苛性曹達の代りに炭酸曹達を使用して珪酸鹽の溶解を防ぐのが至當である。^{4,5)}

要するに鋼中の高珪酸鹽はディ ツケンソン法を基礎として大體支障なく定量されるが試料及操作に多少の改變を加へれば一層都合である。筆者の選定した方法は次の通りである。

試料 炭素鋼及クロムを含まざる一般の特殊鋼は其儘多くの小片に切斷し一片の重量を5乃至20g程度となして50乃至200gを秤取する。クロムを含む試料は適當の軟化状態で小片に切斷し之をAC₁點以上より焼入して炭化物の析出を防止し次に酸漬して表面の酸化物を去り其適量を秤取する。止むを得ざる場合には削粉試料を用ふことも出来るが此場合には一試料を約20g宛に別け之を夫々數箇の溶解フラスコに入れ10%以下の稀硝酸で處理する。

分析操作 試料を1lの溶解フラスコに入れ10乃至15%の冷硝酸約750ccを加へてゴム栓を施す。ゴム栓には長短2箇の硝子曲管を備へ長管はフラスコ内の溶液中に入らしめ其末端は底に達する程度とする。次に短管の外端を吸引ポンプに導き長管より絶えず空気を導入せしめて液を攪拌しつつ常温に於て試料を溶解する。數箇の試料を同時に溶解する場合には各溶解フラスコの長管と短管とを順次にゴム管を以て接續して溶解を繼續し24時間の後約20分間靜置して大部分の溶解液を1lのビーカーに移し濃硝酸約50ccを加へて攪拌靜置する。溶解フラスコには新に10

⁵⁾ B. M. Larsen: Metals and Alloys, 1, 1930

至 75% の硝酸約 700 cc を加へ前と同様に試料を溶解し約 24 時間の後豫めビーカー中の上澄液をサイフォンで捨てて之にフラスコよりの溶解液を移し濃硝酸約 50cc を加へて静置する。此操作を繰り返して試料が完全に溶解したれば溶解フラスコ中の全溶液を残渣と共にビーカーに移し濃硝酸約 50cc を加へて一晝夜静置する（以上の操作に通常數日間を要する。）

次にビーカー中の上澄液をサイフォンで捨て 10% 硝酸を加へて液量を 50 乃至 100 cc となし之を約 80°C に加温して過マンガン酸加里飽和溶液 10 乃至 30cc を加へ約 20 分間其温度に保持して炭化物及鹽基性の鐵沈澱を分解し過酸化水素水を滴加して沈澱せる二酸化マンガン還元する。

（炭化物を共存せざる場合には常温の儘操作し得ること多し）。水を加へて約 200 cc に稀釋し約 24 時間静置して其上澄液を捨て 5% 鹽酸約 100cc を加へ約 80°C に數分加温し尙赤褐色の鐵沈澱等を残存する場合には沸點近くに約 10 分間加熱して溶解する。約 200cc に稀釋し再び一晝夜静置して上澄液を捨て残渣に約 150cc の 5% 炭酸曹達液を加へ約 80°C に 10 分間保持し暫時静置して鐵沈澱の混入せざる様に上澄液を細目の濾紙を以て濾過する。次に残渣に 5% 温鹽酸約 100cc を加へて鐵沈澱を溶解し全部の液と残渣を濾過する。濾紙上の沈澱は初め温水次に炭酸曹達温溶液（5%）、温水、温鹽酸及温水の順序によく洗滌し乾燥後灼熱して残渣を高珪酸鹽含量として秤量する。

斯して得たる珪酸鹽の平均組成は通常の鋼滓分析法によつて知ることが出来る。

備考 アルミナの如き極めて微細な酸化物を含む場合には静置時間を 24 時間よりも多少延長し

て充分沈降せしむる必要がある。

珪酸鹽を検鏡する爲には濾過の際に其一部を温水にて洗滌して採取し更に全量を検する場合にはハーティ法に準じ濾過操作の代りに水を以て數回傾瀉洗滌し其儘乾燥する。

2. 低珪酸鹽の抽出法：— 鋼中には高珪酸鹽と共に多くの低珪酸鹽を含有することは既にハーティ氏等の述べてあるところであるが低珪酸鹽は其定量が困難で一般には検鏡試験で其存在又は性状を觀るに過ぎなく未だ之を抽出して全貌を検することは殆ど行はれて居らない。然るに高珪酸鹽定量に關する實驗の際に鋼試料を冷稀硝酸で溶解した儘で他の化學的處理を行はずに直に残渣を集めて之を検すれば高珪酸鹽以外の酸化物を多量に認めることが多い。此酸化物は炭化物と同様に温稀硝酸及過マンガン酸加里の混合液には容易に分解されるが冷稀硝酸には比較的犯され難い傾向を有するのでこの主旨を利用して鋼中の低珪酸鹽を簡単に検出することが出来る。

試料 高珪酸定量の場合に準ずる。

抽出操作 試料を高珪酸鹽定量の場合と同様の溶解フラスコに入れ 7 乃至 10% の冷硝酸約 750cc を加へ吸引ポンプに接続して液を攪拌しつつ試料を溶解する。10 乃至 15 時間の後溶解液の殆ど大部分を 2l のビーカーに移し水を加へて容量を約 1,500cc に稀釋し攪拌して静置する。フラスコには新に稀硝酸を加へて溶解し 10 乃至 15 時間の後豫めビーカー中の上澄液をサイフォンで捨てて之にフラスコよりの溶解液を移し前と同様に處理し此操作を繰り返して試料を完全に溶解するに至らしむ。

溶解液及残渣の全部をビーカーに移し静置後次

の如くして酸化物を検出する。

微細なる酸化物にして液中に浮游するものは溶解液の一部を檢鏡硝子に採り直に檢鏡する。通常炭化物又は鹽基性鐵沈澱等を混在するが尙特殊の酸化物を認める事がある。

沈降残渣中の酸化物は稍多量の鹽基性鐵沈澱及炭化物等を共存するが之等の不純物を可及的除去することは比較的容易である。即上澄液を傾瀉し去り、水を加へて稀釋後ビーカーを傾けて残渣をビーカーの一方に集め靜置後再び上澄液を去り、次にビーカーを傾けたる儘洗滌水を注ぎ不純物を試金法に於ける椀掛法と類似の操作にて流し去り比重稍大なる酸化物を残留せしめ之を洗滌して檢鏡硝子に集め乾燥後檢鏡し或は更に多量を集めて化學分析等を行ふのである。

備考 本法は酸化鐵の多い低珪酸鹽に便利である。試料が少量で削粉等の場合には次の方法による。

試料をエルレンマイヤーフラスコに採り約 200 cc の臭素及臭化加里の混合液（水 500cc に臭化加里 200 g 及臭素 100 g を溶解し濾過せるもの）を加へ新しきゴム栓を施し振盪しつつ試料を溶解する。次に溶解液と残渣を 1l のビーカーに移し水を加へて約 700 cc に稀釋し前法と同様に靜置洗滌を行つて残渣を集め檢鏡する。

III. 實 驗 例

1. 高珪酸鹽：一珪酸鹽を酸にて處理するとき其濃度及處理時間等を大とすれば次第に溶解されて行く傾向がある。従て操作の差異により分析結果に相異を來たす虞れがあるが前記の高珪酸鹽定量法を殆ど同一の箇所より採取した試料 2 箇宛に行つた成績は次表の如くである。

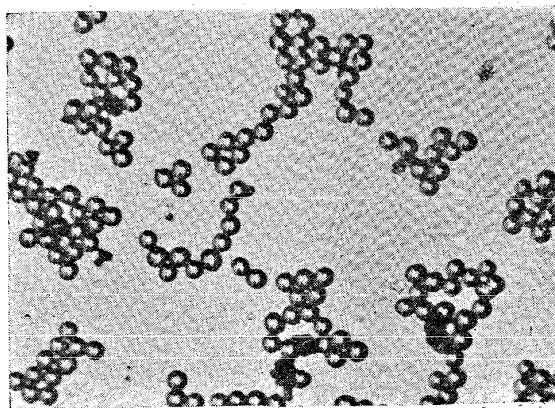
試料	高珪酸鹽 含量%	珪酸鹽の平均組成%			
		SiO ₂	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
炭素鋼 (鍛材)	{ 0.034 0.032	51	30	8	11
ニッケル、クロム鋼 (鍛材)	{ 0.018 0.017	66	9	25	—
ニッケル鋼 (鑄材)	{ 0.021 0.021	62	6	32	—
炭素鋼 (鑄材)	{ 0.025 0.022	48	7	45	—

即殆ど一定した分析結果が得られるので是等の値を以て鋼中の高珪酸鹽含量を比較し又其平均組成を檢して珪酸鹽の種類を窺ひ知ることが出来る。平均組成の示す如く、本法は通常 SiO₂ の含量 50% 以上の高珪酸鹽を定量的に知り得るもので所謂含砂量の比較には充分役立つものである。

摘出された高珪酸鹽を顯微鏡下で檢すれば種々の形態と色(反射光線による)が觀察され珪酸鹽の性状を知ることが出来る。其一部は既にディツケンソン及ハーティ氏等に依て報告されてゐるが更に参考のため二、三の實例を示す。

平爐にて精鍊中の熔鋼は高温のため通常珪酸含量の甚だ多い高珪酸鹽が主要なる包含物で其形状も第 1 圖の如き微細なる粒状をなしてゐる。マンガン等の差物をすれば成長して大となり且球状ならざる形態のものを稍多量に生ずることもある。

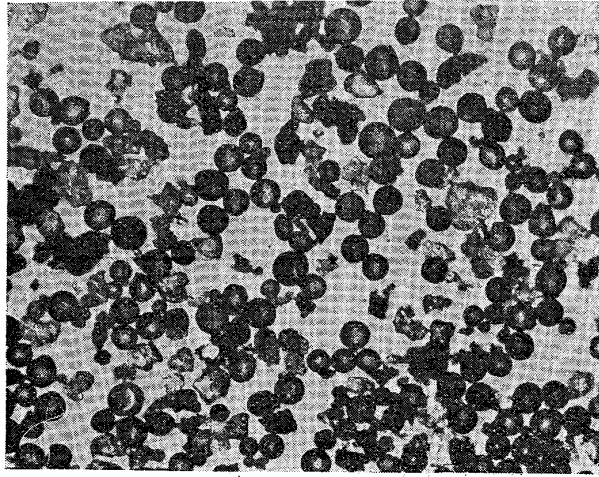
第 1 圖
熔鋼中の珪酸鹽



× 320

鋼塊中の珪酸鹽は第2圖の如く一般に球状であ

第 2 圖
鋼塊中の珪酸鹽

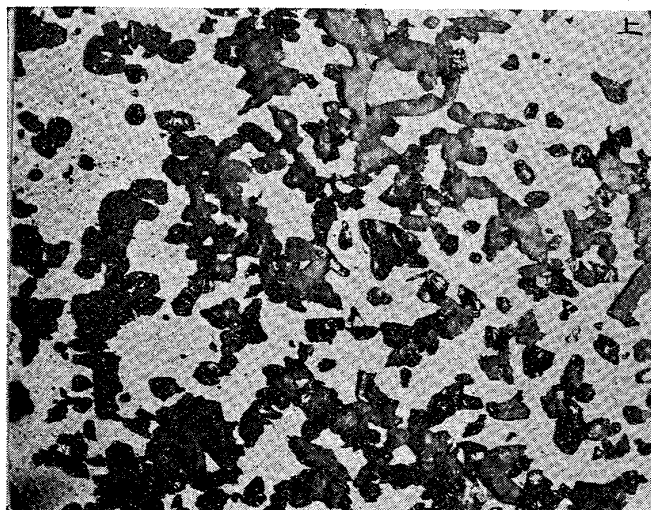


× 120

るが硝子状の光輝ある高珪酸鹽より灰黒色の珪酸含量稍低き珪酸鹽に到る迄種々のものがある。是等は何れも珪酸鐵で珪酸マンガンの場合には僅に綠色を帯びた乳白色のものが多い。尙第2圖中の球状に非ざるものは主として硝子状の高珪酸鹽である。

鍛鍊後の鋼材より抽出した高珪酸鹽は其種類により展延され易いものと然らざるものがあり第3圖及第4圖は此例である。第3圖はニッケルクロム

第 3 圖
珪酸鐵 (鍛鍊後)



× 106

鋼より抽出した高珪酸鹽で平均組成 SiO_2 約 65%、 FeO 25% 以上の珪酸鐵に屬するもので展延される傾向は少く之に反して第4圖の如く SiO_2 約 55%、 MnO 約 30% を含む珪酸マンガんに屬するものは等しい鍛鍊係數でも著しく展延されてゐる。之は珪酸マンガンは $1,200^\circ C$ 内外の鍛鍊溫度で珪酸鐵に比して軟化すること大なるを示すものである。

尙鋼材から抽出される大なる砂には此珪酸マンガんに屬するものが多い。

2. 低珪酸鹽：一鋼中には高珪酸鹽と共に低珪酸鹽を含むこと多く其一部は既に記した方法で抽出することが出来る。第5圖はニッケルクロム鋼の鑄材試料より抽出したものの一例で一般に黑色を呈し平均組成は 60 乃至 70% の FeO 及約 30% の SiO_2 で MnO は微量である。即珪酸鐵に屬するもので一部には磁性を有するものもあり且球状以外に種々の形状をもなし是等は通常の檢鏡試験で殆ど検出され得なかつたものである。

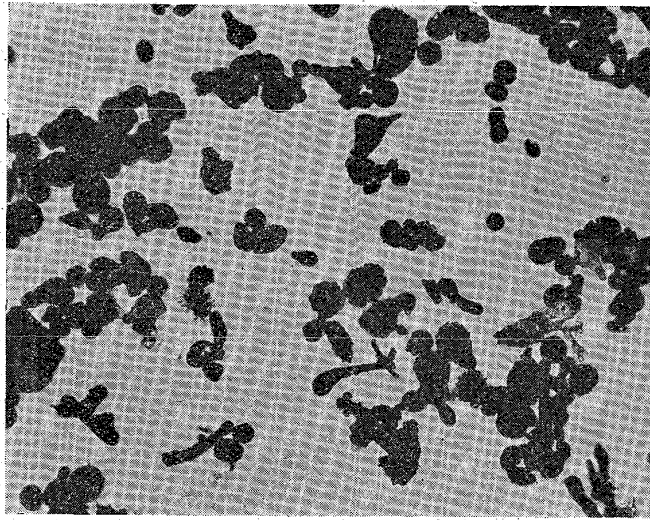
第6圖は鍛鍊後の鋼材より抽出した珪酸鹽の一例で黑色のものは少く多くは淡黄色乃至褐色を呈

第 4 圖
珪酸マンガ (鍛鍊後)



× 106

第 5 圖
鋼塊中の低珪酸鹽



× 106

第 6 圖
鍛材中の低珪酸鹽



× 106

し又展延せる淡綠色のものを含むが是等のうち淡綠色及硝子狀に光つた淡褐色のものは高珪酸鹽である。平均組成は FeO 約 40 %、 MnO 約 20 %、 SiO_2 約 40 % で珪酸鐵と珪酸マンガンの混和したものである。

低珪酸鹽にも鍛鍊による展延に難易があり珪酸鐵の場合には FeO の極めて多量のものよりも却て 20 乃至 30 % の SiO_2 を含む珪酸鐵が展延性大である。又低珪酸鹽は鍛鍊により壞態するものも多い。

3. 鋼塊中の珪酸鹽：一既に記した如く鋼塊中の高珪酸鹽は一般に球狀のものが多く含有されてゐるが然らざる場合も多く又高珪酸鹽よりも低珪酸鹽が多量に含まれてゐる場合も多い。ニッケルクロム鋼の 40 噸鋼塊より摘出した珪酸鹽の一例を示せば第 7 圖及第 8 圖の如くである。此場合の高珪酸鹽含量は 0.013 % (SiO_2 65 %、 FeO 30%、 MnO 5 %) で比較的少量で其形態も第 7 圖の如く球狀のものは殆ど存在しない珪酸鐵である。

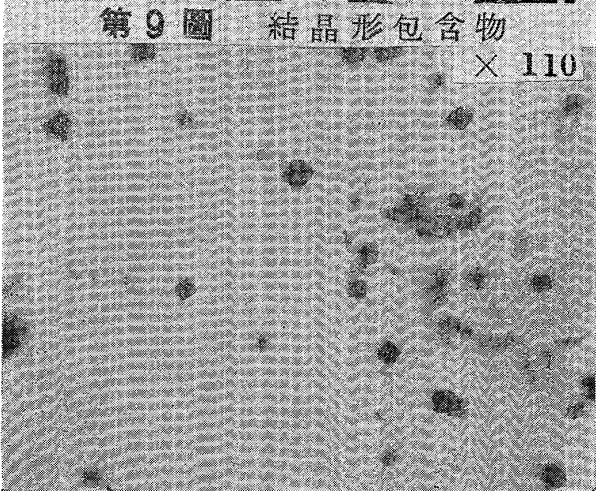
然るに低珪酸鹽は沈降残渣中より得たもののみでも 0.020 % 以上が摘出され形状は第 8 圖の如く甚だ奇態をなし灰黑色を呈して平均組成は第 5 圖と同様に SiO_2 30 % 内外の珪酸鐵である。高温の熔鋼中には是等の低珪酸鹽は殆ど含有されなないが大部分の鋼塊特に大鋼塊には含有されること多く又高珪酸鹽として珪酸鐵が主成分の場合に多量で珪酸マンガンの主成分の場合には少い。従て熔鋼の温度が降下するに應じて FeO 及 SiO_2 の溶解度を減少し又珪酸鐵の解離度を減じ或は更に珪素の脱酸率上昇等の諸原因により熔鋼若くは鋼塊内に低珪酸鐵を生ずるものと考へられる。

故に緩冷の場合程低珪酸鹽の生成及其生長は容易で大鋼塊に低珪酸鹽の多量なるは此理由による。

次に低珪酸鹽の一種として興味あるものは結晶形包含物である。結晶形包含物は稍大なる鋼塊或は急冷されざる鋼塊に多く觀らるるもので前記の低珪酸鹽摘出法で得られ方形に近い薄片であるから大部分は液中に浮遊し光線を反射してキラキラ

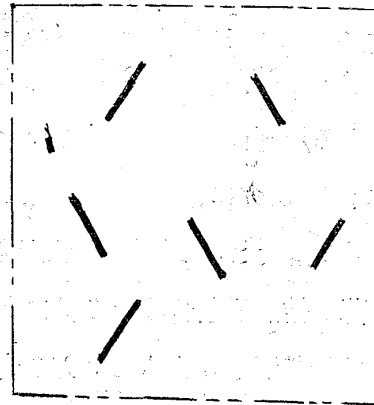
と光り容易に之を認めることが出来る。前と同一のニッ ツケルクロム鋼より抽出した結晶形包含物を示せば第9圖の如くで之が包含されてゐる数は極めて多數である。

結晶形包含物を有する鋼を通常の如く檢鏡すれば一般に第10圖の如く一文字狀に其断面を現す(蒔田博士は之を一文字と命名されてゐる)。此



包含物の多量を純粹に採り出すことは困難である

第10圖



が分析の結果は大體 FeO 60%以上を含む珪酸鐵である。又結晶形包含物にも黄色のものより淡褐色に至る數種類を含み黑色のもの程 FeO が

多く磁性を有するものがあり淡褐色は SiO_2 を増す。且其各結晶は黑色及淡褐色の縞目をなしてゐるので種々の檢索と山田教授⁶⁾の $FeO-SiO_2$ 平衡圖より推定して FeO と $2 FeO \cdot SiO_2$ の共融體と觀られる。

次に高ニッケル鋼の小鋼塊に就て高珪酸鹽を定量せるに其含量は 0.020% (SiO_2 6%, FeO 28% MnO 10%) で低珪酸鹽は甚だ少量を抽出されたに過ぎない。

斯の如く高珪酸鹽定量と共に低珪酸鹽抽出をも併せ行ひ之に通常の檢鏡試験を加味して其種類、組成若くは形態等を檢して製鋼研究及材質檢査等に利することが出来る。又鋼塊内に於ける是等酸化物の分布及材質に及ぼす影響等を吟味するのに役立つものである。

VI. 總括

1. 鋼中には稍多量の珪酸鹽が包含され其うち高珪酸鹽はディ ツケンソン氏の方法で簡単に定量されることを檢證し之に多少の修正を施して操作の容易なる分析法とした。

2. 低珪酸鹽の定性的抽出法として冷稀硝酸溶解法を改變利用して新方法を提出した。

⁶⁾ 一酸化鐵無水珪酸二元系の研究(日本鐵鋼協會第5回講演大會講演)

3. 熔鋼又は鋼塊内の高珪酸鹽には球状をなすものと然らざるものがあり珪酸マンガンは淡緑を帯びた乳白色を呈し珪酸鐵には SiO_2 量の高き硝子状のものより灰黒色を帯びた FeO 量多きものがある。鍛錬による展延性は一般に珪酸マンガンが大でハーテ、氏等の研究に等しい。

4. 鋼塊には不定形の稍大なる FeO 系低珪酸鹽を含み更に方形の薄い結晶形包含物を多數に含有することが多い。此結晶形包含物も FeO を含

む低珪酸鹽で FeO と $2 FeO \cdot SiO_2$ の共融體と考へられ高珪酸鹽と共に是等の低珪酸鹽をも摘出して其性状を検すれば種々の調査研究に便益するものである。

終りに本研究の發表に便宜を賜つた株式會社日本製鋼所及黒川慶次郎氏に厚く感謝の意を表し御指導下された蒔田宗次博士及堀江鐵男氏に深謝すると共に實驗を援助された岩城尙武氏に御禮する。

正 誤

鐵と鋼 第十八號 第十一號「炭素並に滿俺の壓延鋼材に及ぼす材質的影響」城 正 俊

訂正箇所	(誤)	(正)
SYNOPSIS の 末尾	$T=0.36C+0.06CM_n$ $+0.02M_n+32$	$T=0.36C+0.006CM_n$ $+0.02M_n+32$
1192 頁 2 段 3 行目	$T+0.35B$	$T=0.35B$
1193 頁 1 段 備考文の終から 3 行目	示せるものでも 滿俺 0.10% 毎に $4 kg/mm^2$	示せるもので 滿俺 0.10% 毎に約 $4 kg/mm^2$
1194 頁 1 段 25 行目	鈍鐵の抗張力	純鐵の抗張力
1194 頁 1 段 27 行目	壓延時の歪→を	壓延時の歪を
1196 頁 1 段 13 行目	増加してゐるから其の	増加してゐるが其の