

鐵鋼中のサンド分析方法に就て

(日本鐵鋼協會第 21 回講演大會講演 昭和 14 年 4 月)

小林佐三郎* 金森 祥一* 越谷 粕藏*

ON THE DETERMINATION OF SILICATE INCLUSION IN STEEL.

Sasaburo Kobayashi, Yoshikazu Kanamori and Kasuzo Koshiya.

SYNOPSIS:—For the determination of silicate inclusion in steel, Dickenson's nitric-acid process has been hitherto most widely adopted. In this process, however, a considerable time is taken for dissolving samples and the manipulation is comparatively tedious.

The present authors have modified Dickenson's method, and after exhaustive research attained to the Hot Nitric-acid process which is a rapid analytical method.

The general procedure of this new method is as follows:—

The sample pieces weighing about 100 gms. are dissolved in HNO_3 (1:3) at about 90°C for 30 to 40 min, and the excess acid is neutralized with NH_4OH . The residual silicate inclusion is treated with $KMnO_4$ solution and H_2O_2 as in the case of Dickenson's process. With this rapid process, one complete analysis can be finished within only three days, and the result is sufficiently reliable.

The authors have also adopted Sisco's electrolytic analysis for the determination of silicate inclusion in 18/8 steel or other high chromium steels, which are difficult to be dissolved in HNO_3 .

I 主 旨

鐵鋼中に含有される全酸化物の測定方法としては古くより多數の研究が發表されてゐるが特殊鋼にも應用し得る良法は未だ確立されてゐない。著者等の經驗に依れば普通の熔解法で鎮靜せしめた炭素鋼並に特殊鋼中最も多く存在する酸化物は SiO_2 又は Al_2O_3 を主體とする所謂高珪酸鹽であつて、この高珪酸鹽は比較的安定の化合物であるから特殊鋼の場合にも定量することが出来るのでかゝる酸化物をサンドと假稱してその分析を實施し熔解及鋼質の調査研究に利用してゐる。

然るに從來採用してゐたサンド分析方法は Dickenson¹⁾ の創めた冷硝酸法であつて分析所要日數が大で操作も厄介であるから一般に普及し難い憾みがあるので簡單迅速なるものを探究して温硝酸法が得られたから茲にその概要を報告する次第である。又特殊の合金鋼に對しては電解法をサンド分析に利用すれば便利のことが判たので併せて報告する。

II 殘渣分析法の適用範圍

通常の鐵鋼中に含まれる酸化物として一般に考へ得るものは次の如きものであらう。

FeO , MnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 及これ等の結合したもの

これ等の酸化物を分離定量する方法を一般に殘渣分析法と稱してゐるがそれを大別すれば次の方法がある。

- (イ) ハロゲン法 (ロ) 中性鹽法
(ハ) 酸溶解法 (ニ) 電解法

それ等の方法は更に色々別れてゐる例へば同じハロゲン法でも沃度又は臭素等の水溶液やアルコール液で試料を溶解する方法もあれば或は鹽素ガスを用ひて加熱分解する方法もある。その詳細なる文獻に至ては極めて多數の發表が行はれてゐるが茲には省略することにする。

扱て殘渣分析法は何れも鐵地を分解し去て酸化物のみを殘留せしめて定量せんとする主旨であるが最も共通的な困難は炭化物の分解である。炭化物は酸化物と同様に比較的分解され難いものであるから酸化物と共に殘渣中に含まれて居り第 2 段の操作としてはこの炭化物と酸化物を分離しなければならぬ。全酸化物を殘さんとする溶解法を採用すればする程炭化物を殘留して來るので第 2 の炭化物分離操作が厄介になる。而して炭化物の分離法としては磁性を利用する方法や特殊の試薬で炭化物のみを分解する方法等

* 日本製鋼所室蘭製作所

1) J. H. S. Dickenson; J. I. S. I., 113 (1926) 177.

種々に考究されてゐるが全酸化物を犯すこと無くこれを残留せしめて炭化物のみを分解する理想的の方法は見出されて居ない。殊に Cr を含む炭化物が存在すれば一層困難である(鹽素法に依れば炭化物も同時に分解されるので最近相當研究されてゐるが²⁾ 著者等の實驗に依れば難溶性の鹽化物が残り試料採取量も少いので未だ實用法としては不満足である)。

残渣中に含まれる炭化物を完全に分解する方法に就ては種々の手段を試みたが結局最も確實なのは既に Dickenson が採用してゐる $KMnO_4$ 處理法であつてこの方法に依れば Cr を含む炭化物も分解され易い。實際の鐵鋼には純炭素鋼は少くて Mn, Cr, Ni 等を含有してゐるものが大部分であるからそれ等の鋼種に適用し得る残渣處理法を採用しなければならぬ。従てどの分析法を採用しても最後にはこの $KMnO_4$ に依る残渣處理を施す必要がある。然るに $KMnO_4$ 處理を行へば炭化物ばかりで無く FeO , MnO 等の酸化物も分解されるので終局に定量し得るのは比較的安定な SiO_2 , Al_2O_3 。又はこれ等の多い珪酸鹽即ちサンドのみとなる。

要するに一般の鐵鋼に利用し得る残渣分析法に依り定量することの出来る酸化物は今の處サンドだけであつてその他の酸化物に對しては今後の研究に俟たねばならぬ。残渣分析法の實際的適用範圍がサンドのみとすれば FeO , MnO 等を顧慮する必要が無いから分析法の選擇や研究も容易となる。

然らばこのサンドのみを分析して實際の役に立つや否やが問題であるが今サンドのみを分析した場合と真空熔融法で全酸素を分析した場合とを比較するに第1表の如き成績である。

第1表 酸素分析値比較

| 試料 | No. | 學振試料 | 酸性平爐・炭素鋼 | C | Si | Mn | Ni | Cr |
|-----|-------|--------|-----------|-------|-------|-----------|--------|---------|
| | | | | | | | | |
| 鋼 | No. 2 | 同上 | ・Ni・Cr鋼 | .25 | .26 | .43 | .34 | 0.78 |
| | No. 3 | 同上 | 高周波爐・炭素鋼 | .65 | .04 | .11 | — | — |
| | No. 4 | 自製試料 | タンマン爐・炭素鋼 | .19 | .23 | .30 | — | — |
| | 試料 | サンド | サンド組成(%) | 酸素 | 酸素 | | | |
| | 番號 | (%) | SiO_2 | FeO | MnO | Al_2O_3 | 計算値 | (真空熔融) |
| サンド | No. 1 | 0.0133 | 81 | 2 | 6 | 10 | 0.0066 | 0.0086* |
| | No. 2 | 0.0152 | 89 | 2 | 1 | 8 | 0.0079 | 0.0074* |
| | No. 3 | 0.0242 | 19 | — | — | 81 | 0.0119 | 0.0083* |
| | No. 4 | 0.0185 | 62 | 7 | 6 | 25 | 0.0088 | 0.0095 |

* 學振第 19 小委員會分析結果(同委員會報告 III 7 頁)

即ち第1表の成績に依ればサンドの含量並にその組成か

ら計算した酸素量を真空熔融法に依る酸素分析値と比較しても大差なき値となつてゐる。従て現在比較的信用されてゐる真空熔融法を確實なものとなれば通常の脱酸鋼に於ては大部分の酸素がサンドとして存在してゐることが判るから逆にサンドは鋼中酸化物の主要なものであると言ひ得る。尤も真空熔融法は金屬蒸氣の揮發現象が重大なる缺點であり Al_2O_3 の分解も不十分になり易いので往々著しい低値が得られるから充分なる信頼は期せ得ない憾みがある。

次に略同一製品の Ni・Cr 鋼材に於て肉眼的並に顯微鏡的砂疵の多かつた時代のサンド量と比較的介在物の少かつた時代のサンド量とを比較した成績は第2表の如くで、實際に清淨で製品成績も良好であつたものはサンド量も輕微である。

第2表 製品のサンド含量分析例

| 介在物多きもの | | 比較的清淨のもの | |
|----------|-------|-----------|-------|
| 製品符號 | サンド量% | 製品符號 | サンド量% |
| 9259 1/2 | 0.032 | 721 1/2 | 0.015 |
| 9274 1/2 | .033 | 725 1/2 | .016 |
| 9292 1/2 | .024 | 729 1/2 | .014 |
| 9308 1/2 | .033 | 1374 1/2 | .011 |
| 9342 1/2 | .028 | 13162 1/2 | .014 |
| 9398 1/2 | .022 | 13644 1/2 | .016 |
| 9422 1/2 | .022 | 平均 | .014 |
| 平均 | .028 | | |

第2表の成績は稍著しい場合の例であるが同様の比較を各種製品に長年實施して來た実績に依るも、鋼材に疵を生じたり製品の成績が不良の場合にはサンド量が多いか或はその種類形態等に差異があることが屢々あつて鋼質調査上サンドの含量や形態並に組成を試験して置けば甚だ好都合である。又熔解法の調査研究には單に酸素含量のみならずこのサンド量を調べる事が極めて緊要のことであるから假令全酸化物は測定されなくもサンドのみを分析する方法を確立して置くことが製鋼工場としては重要である。

III 檢索實驗

既述の如く鐵鋼中のサンドのみを分析することにすれば試料の溶解法選定も容易となる。但し

- 1) 元來サンド量は僅少なものであるから多量の試料を用ひること。
- 2) なるべく短時間に溶解せしめること。
- 3) 操作條件が簡單なること。
- 4) 炭化物の分解に便利な溶液條件たること。

等に留意する必要がある。従來サンド分析法として最も一

²⁾ E. W. Colbeck, S. W. Craven & W. Murray; Iron & Coal Trade Review; 1936, 742 & 794.

般に利用されてゐるのは Dickenson の冷硝酸法であるがその操作を大別すれば

- 1) 試料の溶解……冷硝酸(10%)にて4~10日を要す
- 2) 炭化物の分解……温硝酸液に $KMnO_4$ 添加 HCl , $NaOH$, HCl 処理等(1~4日).

上記の2段に分れるが2の炭化物の分解操作は今の處適切な方法であつて根本的に之に代るべき良法は見出されてゐない。然るに第1の試料溶解を冷硝酸法に依るときは長時日を要するので種々實驗の結果温硝酸法とでも稱すべき迅速法が得られた。その方法を報告するに先立ち檢索實驗の一部を述べやう。

サンドは SiO_2 , Al_2O_3 等を主成分とする酸化物であるから一般に無機酸に對しても相當の抵抗力を有してゐるが試料の溶解又は炭化物の分解等に際しては稍強い酸で處理する必要があるのでその耐酸性を知て置く必要がある。依て實際のサンドとは多少相違してゐるが略類似の成分である第3表の如き酸性酸化物を採て硝酸に對する溶解試驗を行つてみたがその成績は第4表の通りである。

第3表 試料組成

| 試料 | 組成 (%) | | | | |
|-----------------|---------|-----------|-------|-------|-------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | FeO | MnO | CaO |
| 酸性平爐鋼滓 (熔け落) | 54.58 | 2.00 | 26.50 | 9.41 | 4.68 |
| 珪石 | 99.75 | — | 0.18 | — | — |
| ボーキサイト | 39.08 | 55.04 | 1.93 | — | 3.95 |

第4表 耐硝酸性試驗

| 硝酸濃度 | 處理溫度 | 處理時間 | 試料種類 | 溶解量% |
|------|------|------|--------------|--------------------|
| 1:3 | 常溫 | 120 | 鋼珪 ボーキサイト | 1.14 .32 .55 |
| | | | 鋼珪 ボーキサイト | .45 .25 .20 |
| | 85°C | 1.0 | 鋼珪 ボーキサイト | 1.00 .36 .30 |
| | | | 鋼珪 ボーキサイト | 1.50 .40 .46 |
| | 85°C | 3.0 | 鋼珪 ボーキサイト | 1.60 .46 .44 |
| | | | 鋼珪 ボーキサイト | |

試料は約 100 目篩の粉末にして硝酸中に浸漬してその溶解量を試験したのであるが第4表の成績に示す如くこれ等の酸化物は相當に耐酸性の強いものである。特に温硝酸中に浸漬してもその時間が1時間以内であれば却て常溫に120時間浸漬した場合よりも溶解量が少ない。この常溫に120時間と言ふのは從來の冷硝酸法に相當するものである同様の試験を鹽酸溶液にて試験した成績は第5表の如くで鹽酸に對しても相當に耐えるが硝酸の場合に比較すれば

稍犯され易い傾向がある。従つてサンド分析の場合にも鹽酸處理には注意を要する。

第5表 耐鹽酸性試驗

| 鹽酸濃度 | 處理溫度 | 處理時間 | 試料種類 | 溶解量% |
|------|------|------|--------------|--------------------|
| 1:10 | 85°C | 0.5 | 鋼珪 ボーキサイト | 0.60 .30 .25 |
| | | | 鋼珪 ボーキサイト | 1.10 .30 .30 |
| | | 1 | 鋼珪 ボーキサイト | 1.32 .40 .34 |
| | | | 鋼珪 ボーキサイト | |
| | | 3 | 鋼珪 ボーキサイト | 2.10 .80 .40 |
| | | | 鋼珪 ボーキサイト | |

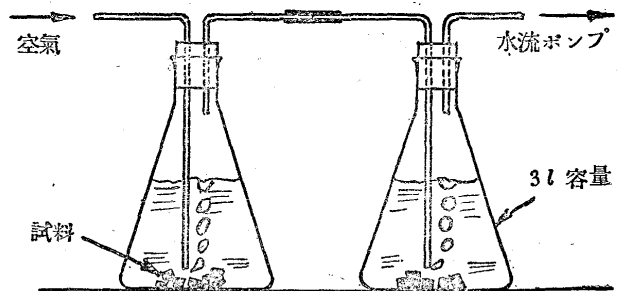
この外實際の分析操作に準じて種々の試験を行つたが SiO_2 , Al_2O_3 等を主成分とするサンドに關する限り硝酸や鹽酸で處理してもその時間や濃度等に留意すれば著しい溶解量を示さぬことが判つた。但し FeO , MnO 等が多量に含まれてゐる鹽基性酸化物は溶解する。

IV 冷硝酸法

先づ順序として今迄著者等が常用してゐた冷硝酸法から述べやう。この方法は既述の如く Dickenson が行つたものでその後 Herty³⁾ は残渣の處理を多少改めたが分析所要日数は數十日を要してゐる。著者の一人⁴⁾ も曩にこの方法を実験しその後引續き常用してゐるが近年諸外國の文獻にも Dickenson 法に依るサンド分析値が屢々報告されてゐる點から觀ても實用法として捨て難い價値を有してゐることが判る。

この方法の概要は先づ試料を第1圖の如きフラスコ中に入れ硝酸(10%)を加へて空氣で攪拌し乍ら常溫で溶解し、1~2日毎に溶解液を更新して最後に全残渣を集めて残渣處理を行ふのである。

第1圖 冷硝酸溶解裝置

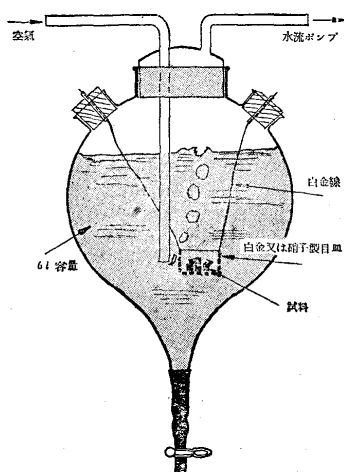


³⁾ C. H. Herty; Carnegie Inst. Min. Met. Invest., Bull. 37.

⁴⁾ 小林; 鐵と鋼 第18年(昭7)第12號, 1375.

常温で行ふのはサンドをなるべく溶解せしめず試料のみを溶解する主旨であるがその試料溶解に少くも數日を要するのが缺點である。著者等は試料の溶解を迅速にし溶解液

第2圖 冷硝酸溶解装置



の取換へも行はずに済む様に第2圖の如きものも利用した。

即ち約6l 容量の硝子製溶解器に試料を入れた小容器を吊し約5l の硝酸(10%)を入れて常温で攪拌しつつ溶解するのである。試料60~100g を溶解するには溶解液を更新する必要は無い。試料溶解後その小容器を洗

ひ出し一夜间静置すれば残渣は底部に沈降するので上澄液を傾瀉し去り底のコックを開いて残渣と溶解液の一部を500cc のビーカーに移して残渣処理を行ふのである。この方法に依れば操作も多少楽になり溶解も幾分速かになる。

更に試料に接觸する部分の溶液が特に能く攪拌される様に循環式装置も考案して約50 時間で試料の溶解を完結することが出来たが何れの方法に依るも常温で多量の試料を溶解せんとするのであるから特に迅速と言ふ譯に行かない然し乍ら冷硝酸法は格別手數もかからず同一の溶解器を連結して同時に多數の試料を取扱ひ得るので手初めに行ふ方法としては好都合であるから今迄一般に利用されてゐるのである。

次に試料の溶解が終れば残渣中にサンドの外に炭化物その他種々の夾雜物が残留するので残渣処理を行はなければならぬ。残渣處理に関しては前述の Dickenson 法が最も確實で大體次の如く行はれる。

残渣處理

1. 温硝酸+KMnO₄…炭化物の分解
2. 温アルカリ處理…Si の除去
3. 温鹽酸處理…水酸化鐵の除去
4. サンドの濾別, 定量(組成の分析)

難溶性の炭化物を含むときは KMnO₄ 處理を數回繰り返す必要があるが、さうなればサンドの一部も溶解し去て低い分析値を與へ易い。従てなるべく炭化物の残留が少い様な手段を採ることが適當である。

冷硝酸法の分析値や應用例は既に屢々報告してゐるので

茲では省略して次に試料のことに就て少しく注意事項を述べる。この試料の問題は冷硝酸法のみならず後で述べる温硝酸法に對しても同様である。

イ) 第一に試料の表面は勿論その内部にもなるべくスケール等の難溶性酸化物を含ましめないことが必要である。熔鋼又は取鋼試料等に於て往々内部に氣泡を有しその面を難溶性の酸化鐵が覆ふてゐることが能くある。この酸化鐵は残渣處理の途中で磁石を以て除去するのであるがその際サンドの一部が酸化鐵と共に遁逃して低値を得る虞れがある。この酸化鐵を無くする爲には試料を豫め加熱鍛鍊すれば可溶性の炭化物に變てその影響は無くなるし或は磁石分離をした炭化物を別のビーカーに集めて水を加へ再び磁石分離を繰り返してサンドを回収する方法を採れば良い。

ロ) 次に難溶性の炭化物が多量に残れば一回の KMnO₄ 處理では分解されないでそれを繰り返す必要を生じサンドの一部が溶解して低値になることは前述の通りであるから出来るだけ炭化物を減ずる様にすべきである。その一手段は試料を豫め焼入して分析に供することである。サンド

第6表 試料焼入の影響

| 符 號 | 鋼 質 | サンド分析値(%) | |
|-----|---------|-----------|--------|
| | | 燒 鈍 | 燒 入 |
| A | 炭 素 鋼 | 0.0199 | 0.0198 |
| B | " | 0.0235 | 0.0240 |
| C | Ni·Cr 鋼 | 0.0127 | 0.0125 |

は割合に安定な炭化物であるから焼入操作の爲に地質に溶け込む虞れは無い。例へば第6表の如く試料を焼入して分析した場合も燒鈍状態で分析した場合もその分析値には殆ど差違を認めない。但し炭素鋼や低炭素の Ni·Cr 鋼などでは焼入操作を施さなくも大體支障無く分析出来る。

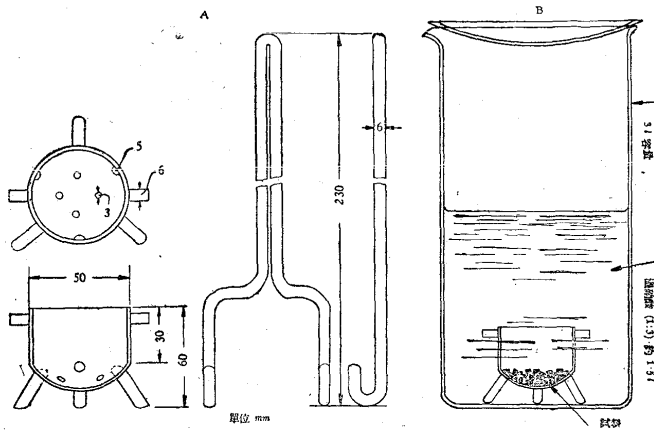
V 温 硝 酸 法

サンドは温硝酸中に浸漬してもその時間が短かければ餘り犯されないが普通の鋼は温硝酸で迅速に溶解される。この點を利用して適當なる操作條件を選定したのが温硝酸法であつて分析方法は次の通りである。

分析方法 試料を細斷して一片の重量を3~10g となし之を約100g 秤取して第3圖A の如き試料容器に入れ硝酸(1:3)約1,500cc を入れたる容量3l のビーカー中に第3圖B の如く浸漬し加熱して試料の分解が激しくなりたる後30~40 分間約90°C に保ちつつ溶解を繼續する。次に試料容器を吊し出して容器並に未溶解試料を洗滌し殘存試料を秤量してその重量を初めの重量より控除して眞の

試料重量とする。

第3圖 溫硝酸溶解器具



未溶解試料を取り出した後の溶解液にアムモニア水(1:3)500cc を能く攪拌しつつ徐々に添加して過剰酸の一部を中和し更に冷水約 1,000cc を加へ攪拌して一夜间静置する。次に上澄液をサイフォンにて注意して傾瀉し去り残渣と溶解液の一部を 500cc のビーカーに洗ひ移し濃硝酸約 15cc を加へ(全液量約 300cc) 暫時静置してその上澄液を去て約 150cc とする。之に更に濃硝酸約 10cc を加へ約 80°C に加温して飽和過マンガン酸加里液約 30cc を加へその温度に 15~20 分間保ちて炭化物を分解せしめたる後過酸化水素水を滴下して酸化マンガンを分解し冷水約 150cc を加へて約 4 時間静置する。(若し炭化物の分解不充分のときはこの操作を繰返へす)。

上澄液を注意して出来得る限り傾瀉し去り(若しスケール等の混入するときは磁石にて分離する)水にて約 150cc となし約 80°C に加温して濃鹽酸 15cc を加へ約 15 分間保ちたる後冷水 150cc を加へて 3 時間以上静置する。再び上澄液を去り水を加へて 150cc となし苛性ソーダ溶液(3%) 又は炭酸ソーダ溶液(5%) を 20cc 以上加へて弱アルカリ性となし約 80°C に 10 分間保ちシリカゲルを溶解したる後水 150cc を加へて 3 時間以上静置する。上澄液を去り水にて約 100cc となし之に濃鹽酸 10cc を加へ約 15 分間加温して水酸化鐵を溶解したる後水約 100cc を加へて暫時静置する。上澄液の一部を去り残渣を無灰濾紙にて濾過し(必要あらば残渣の極く少量を分取して檢鏡する)温水溫鹽酸(1:4), 温水の順に能く洗滌し乾燥後灰化秤量してサンド含量を算出する。

備考

- 1) 試料はなるべく 70g 以上を溶解せしむること。
- 2) 炭化物の析出多き試料は豫め焼入を行ふを可とする

3) 試料容器は未溶解試料の取り出しに便利なものであれば良い。

4) サンドの平均組成は普通の化學分析法で試験する。

5) 特に迅速を要するときは残渣の處理を次の次くすれば良い $KMnO_4$ で炭化物を分解したる後冷水約 150cc を加へて約 4 時間静置しその上澄液を去り残渣中のスケールを磁石で分離し之に鹽酸 15cc 及水 50cc を加へて 80°C に約 15 分間加温したる後無灰濾紙にて濾過し、濾紙上の残渣を溫鹽酸(1:3), 温水, 溫苛性ソーダ溶液(3%), 溫湯, 溫鹽酸(1:3) 及溫湯の順に能く洗滌してシリカゲル及水酸化鐵等を除去したる後灰化秤量を算出する。

本法に依れば試料の溶解が僅かに 1 時間以内で済むし又残渣の處理も簡便法で行へば分析所要日数は約 2 日間で済む。従て従來 7~10 日を要したのに比すれば甚だしく短縮されたことになる。又溫硝酸で溶解するから試料分解と同時に炭化物の大部分も溶解し去て残渣中に餘り多く残らぬ故炭化物分解處理が簡單になり勢ひサンドを溶解する虞れも減する。

試料を溫硝酸で溶解することは今迄の残渣分析の觀念を以てすれば一見甚だ亂暴の如く感ずるが本法に依る分析値を従來の冷硝酸法の結果と比較するに第 7 表の如く兩法の

第 7 表 冷硝酸法と溫硝酸法との比較(Ni・Cr 鋼)

| 試料 符號 | サンド分析値% | | 溫硝酸法に依るサンドの組成% | | | |
|----------|---------|--------|------------------|-------|------|--------------------------------|
| | 冷硝酸法 | 溫硝酸法 | SiO ₂ | FeO | MnO | Al ₂ O ₃ |
| 13621 | 0.0188 | 0.0197 | 57.30 | 18.80 | 1.60 | 22.30 |
| 13623 | 0.0197 | 0.0187 | 61.00 | 13.35 | 1.70 | 23.95 |
| 13630 | 0.0177 | 0.0174 | 61.60 | 23.55 | 1.50 | 13.35 |
| 13644 | 0.0240 | 0.0232 | 8.20 | 10.30 | tr | 81.50 |
| 13620 | 0.0215 | 0.0212 | — | — | — | — |
| 13629 | 0.0193 | 0.0185 | 66.30 | 12.65 | 1.40 | 20.60 |
| 13656 | 0.0230 | 0.0221 | 49.60 | 16.30 | 1.50 | 32.60 |
| 13657 | 0.0204 | 0.0227 | 56.40 | 19.40 | 2.20 | 22.00 |

分析値が極めて良く一致するので通常の鐵鋼試料には本法を常用法とすれば便利である。

VI 電 解 法

扱て硝酸法は炭素鋼や合金成分の少い特殊鋼には利用出来るが Cr を多量に含む不銹鋼の如きものに對しては試料が溶解され難いので適用することは困難である。かかる場合には電解法を利用すれば大體その目的を達することが出来る。

電解法に関しては古く Weyl,⁵⁾ Lippert⁶⁾ が稀鹽酸を電解液として鋼中のスラッグを測定したことが文献に記されてゐるが Herty⁷⁾ が鋼中の MnO を分析せんとして電解液に就き種々の基礎試験を行てより相續いで電解法に関する研究が行はれてゐる。即ち Marshall,⁸⁾ Meneilly⁹⁾ 等は Herty と同様に MnO の分離定量を研究し Fitterer¹⁰⁾ は酸化物と硫化物の分離定量を試験して炭素鋼中の SiO_2 , MnO , FeS , MnS 等を分析したが普通の脱酸鋼や特殊鋼には適用され難い。

その後 Scott¹¹⁾¹²⁾ は電解液として沃化マグネシウムを推奨したが之は比較的好評で Hare 及 Soler¹³⁾ も同様の電解法を採用してゐる。電解液や電解条件を適當に選べば殆んど全部の酸化物を残し得るが電解中に鐵が沈澱して残渣を汚損する傾向があるので、その防止に就て各研究者が腐心してゐるが電解槽を二重又は三重にしてその防止を企てたものに Treje 及 Benedicks,¹⁴⁾ Kippe 及 Meyer,¹⁵⁾ Klinger 及 Koch¹⁶⁾ Bihet 及 Willems¹⁷⁾ 等の報告がある。

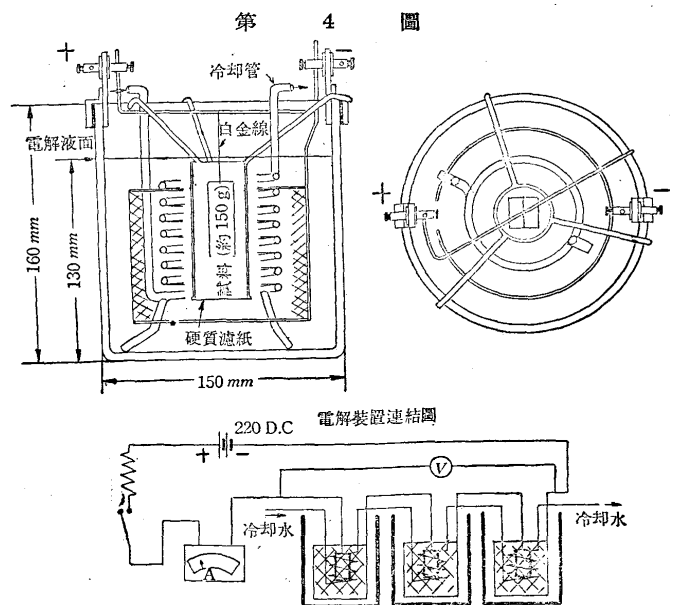
以上の各方法中主なるもの數種に就て實驗を行て見たが全酸化物を残留せしめて炭化物を分解せしめ得る方法はないので何れもその残渣處理に就て苦心してゐる。 Fe_3C の分離だけでも未だ理想的のものが無いから Mn , Cr , Mo 等を含む特殊鋼の炭化物に至ては全く施すべき策が無い。従て日常製造されてゐる鎮靜鋼材に電解法を利用して炭化物の分離又は分解法の適切なものが考案されない限り全酸化物の測定は出來難いのが現状である。

炭化物の分解法としては既述の如く硝酸性溶液に於て $KMnO_4$ で處理する方法が今の處最も確實であるから電解

法に依る残渣にこの處理を施せば硝酸法と同様に酸化物の一部が溶解し去て結局残留する酸化物はサンドのみである。この見解の下に電解法をサンド分析に利用した實例は海軍技術研究所の依信次博士が學術振興會第 19 小委員會に於て既に報告されたことがある。著者等も全く同じ考へでこの電解法の利用を研究したのであるが一般に炭化物の残留量が多くて残渣處理が厄介であるから全部の鐵鋼に適用するのを廢めて硝酸法を適用出來難い鐵鋼列へば不銹鋼等のサンド測定に利用することにした。

サンド分析に便利なる電解法を選定するに際しては電解液、電解液の節約法、電流と電解量との關係、裝置の連結法及残渣處理操作等に就て種々の實驗を行たのであるがそれ等の詳細は省略して茲には著者等が行てゐる裝置及方法のみを記述するに止める。

裝置：電解裝置は第 4 圖の如きもので電解液は Scott の沃化マグネシウム溶液 (3l のフラスコに沃度 80g を入れ約 500cc の水を加へたる後金屬 Mg の細片を徐々に攪拌しつつ沃度の色の消失する迄加へて溶解し濾紙にて濾過し之に約 4g の沃度を加へ水にて 2l に稀釋したるもの) を採用した。サンド分析には多少の水酸化鐵が出來ても支障無いから空氣中で電解するのであるが塵埃防止の覆ひだけをする。又電解量を多くする爲に電流密度を大としたがその場合液温が上昇するので硝子製の蛇管を以て試料容器の周圍を圍み冷水を通じて冷却せしめて、尙數箇の試料を



同時に分析出来るやうに直流電源から圖の如く配線した。

分析方法：100~150g の棒狀試片を切り出し之を白金線で吊して陽極となし銅鋼を陰極として 2~3 amp. 5~25

- 5) W. Weyl; Zeit. Anal. Chem., 4 (1865) 157.
- 6) G. Lippert; Zeit. Anal. Chem., 2 (1863) 39.
- 7) C. H. Herty; Min. Met. Invest., Bull. 44. (1929)
- 8) W. E. Marshall; Carnegie Inst. of Tech., Pittsburgh, (1929).
- 9) R. B. Meneilly; Carnegie Inst. of Tech., Pittsburgh, (1930).
- 10) G. F. Fitterer; Amer. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Pub. No. 410. (1931).
- 11) F. W. Scott; Ind. & Eng. Chem., Anal. Ed., 4 (1932), 121.
- 12) F. W. Scott; Metals & Alloys, 8 (1938) 201.
- 13) W. A. Hare & G. Soler; Metals & Alloys, 4(1937)169.
- 14) R. Treje & C. Benedicks; Jernkot. Annal., 116 (1932) 165.
- 15) K. H. Kippe & O. Meyer; Arch. Eisenhüttenw., 10 (1936) 93.
- 16) P. Klinger & W. Koch; Arch. Eisenhüttenw., 11 (1938) 569.
- 17) O. L. Bihet & F. Willems; Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937) 125.

v で電解を行ふ。70g 以上の試料が溶解した時(1~2 日を要す) 試片を取り出し試料容器内の残渣並に試料に附着せる残渣を 500cc のビーカーに移し硝子棒にてなるべく粉碎して之に硝酸(約 15%)200cc を加へ 80°C に約 1 時間加温したる後水にて稀釋し數時間静置する。上澄液を傾瀉し去り残渣に硝酸(15%)約 100cc を加へ 80~90°C に加温して $KMnO_4$ 飽和溶液約 50cc を加へてその温度に 30 分間保持したる後過酸化水素水を加へて酸化マンガンを分解し約 300cc に稀釋して静置する。(炭化物の殘存するときはこの操作を繰り返へし又赤褐色の鐵沈澱を生じたる時は之を硝子棒にて粉碎して次の鹽酸處理を行ふ)。上澄液を傾瀉し水にて約 150cc となし濃鹽酸 15cc を加へて約 80°C に 30 分間加熱して後冷水約 150cc を加へて静置する。以下温硝酸法の場合と同様に残渣を處理してサンド含量を測定する。

備考 試料の溶解量は普通の鐵鋼なら 1amp に付き大體 1g/hr であるから若し 3amp で電解すれば 1 日で約 70g を溶解することか出来る。但し不銹鋼等に於てはその 2/3 位に減する。

電解液は少量の沃度並に沃化マグネシウム液を補給すれば數回反覆して使用出来る。

分析例: 電解法を利用して各種鐵鋼のサンドを分析した經驗に依れば一般に電解法は硝酸法よりも炭化物の殘留量が多量となるから残渣處理が厄介である。従て普通の鐵鋼に總てこの電解法を利用するよりも硝酸法では分析され難い不銹鋼の如きものにのみ利用するのが適當であると考へる。依て高クロム鋼と 18/8 不銹鋼に就て電解法を行ひサ

第 8 表 電解法に依るサンド分析例

| 試料 | 試料組成(%) | | | | | | サンド 分析値% |
|--------|---------|------|------|------|-------|------|-------------|
| | C | S | Mn | Ni | Cr | Ti | |
| 高 Cr 鋼 | 0.12 | 0.28 | 0.48 | — | 14.65 | 0.30 | 0.0565 |
| " | .14 | .82 | .40 | — | 6.20 | — | .0338 |
| 18/8 鋼 | .13 | .33 | .36 | 8.65 | 17.20 | — | .0650 |

ンド量を測定した結果を例示すれば第 8 表の通りでこれ等の特殊鋼には多量のサンドを含み易いことが判る。

VII 各方法の比較

以上に依りサンド分析方法として實用し得る冷硝酸法、温硝酸法及電解法の三法を概述したが茲にその分析値並に得失を比較して見よう。

先づ 3 方法の分析値であるがそれを夫々同一試料に就て比較した成績は第 9 表の如くであつて何れも略同等の分析

値を示してゐる。

第 9 表 3 方法分析値の比較

| 試料符號 | 鋼種 | サンド分析値% | | |
|--------|------------|---------|--------|--------|
| | | 冷硝酸法 | 温硝酸法 | 電解法 |
| 013785 | 炭素鋼 | 0.0054 | 0.0058 | 0.0054 |
| 13720 | Ni·Cr 鋼 | .0178 | .0185 | .0168 |
| 13576 | " | .0164 | .0175 | .0151 |
| 13779 | " | .0151 | .0161 | .0150 |
| 13731 | " | .0171 | .0185 | .0162 |
| 13632 | Ni·Cr·Mo 鋼 | .0157 | .0168 | .0162 |

従て何れの方法を採用しても大差無き結果が得られるが更に良く考察すれば温硝酸法は概して高い分析値を示し電解法は最も低値を示す傾向がある。その原因は残渣處理の難易に因るものであつて温硝酸法は炭化物の殘留が少ないから $KMnO_4$ 處理が簡単に済むのに反し、電解法は炭化物が多量に殘るので $KMnO_4$ 處理を繰り返すことが多くその操作の爲にサンドの一部を溶かし去る傾向があるからである。

次に各方法を行ふに際しての利害得失を比較すれば第 10 表の通りで操作の難易又は迅速度等より觀て温硝酸法が常用法として最も適することが判る。但し不銹鋼の如き

第 10 表 3 方法の得失

| | 冷硝酸法 | 温硝酸法 | 電解法 |
|---------|-------|------|-----|
| 試料の溶解 | 遅し | 迅速 | 稍迅速 |
| 残渣の處理 | 稍容易 | 容易 | 困難 |
| 分析所要日數 | 5 日以上 | 21 日 | 3 日 |
| 不銹鋼に對して | 不可 | 不可 | 可 |

特殊の合金鋼に對しては硝酸法が適用され難いので電解法を利用する外はあるまい。

VIII 結 論

鐵鋼中の酸化物の含量、組成、及形態等を調べることは溶解並に鋼質の調査改善を行ふ上に於て緊要のことであるが現在の酸化物定量法中特殊鋼にも適用し得るものは Dickenson の冷硝酸法である。冷硝酸法に依れば鋼中の珪酸鹽即ちサンドのみが定量されるに過ぎないが鎮靜鋼に於てはこのサンドが主要なる酸化物であるからサンドを分析するだけでも鋼質調査上甚だ有益である。

サンド分析法として常用されて來た冷硝酸法は分析所要日數が多いから著者等は迅速法として温硝酸法を考案したが本法に依れば 3 日以内でサンド含量を求めることが出来る。

又温硝酸法を適用され難い不銹鋼の如きものに對しては電解法を利用するのが便利である。

これ等の方法も未だ完全とは云ひ難いが各製鋼工場に於て利用されんことを希望し、更に將來は全酸化物定量法の完成されんことを待望する次第である。

終りに本研究の發表を許可されたる日本製鋼所に敬意を表すると共に種々御指導を賜た俵國一博士及黒川慶次郎氏に厚く感謝の意を捧げる。又實驗を援助された木村熊太郎小松文彦、岩間勇の諸氏に御禮申上げる。(以上)