

鹽素法に依る鋼中の非金属介在物の定量法に就て

(第一報) 鐵 及 び 炭 素 鋼

(日本鐵鋼協會第 24 回講演大會講演 昭 15. 10)

森 脇 和 男*

ON THE DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEELS
BY THE CHLORINE METHOD (THE FIRST REPORT): IRON AND CARBON STEELS

Kazuo Moriwaki

SYNOPSIS:—In the present experiment to determine non-metallic inclusions in carbon steels the author tested some samples by means of the chlorine method adopted by Roland Wasmuht or E. W. Colbeck. However, in this method it was found that since the residues had been washed only with hot water after chlorination, exceedingly large amount of residues contaminated by the ferric hydroxide and silica gel were obtained, which had been produced by the hydrolysis of ferric and silicic chlorides remaining on boat; and that the total oxygen content calculated from the value of these oxides was three or five times greater than that obtained by the vacuum fusion method. Accordingly, in order to eliminate these contaminating substances the residues were washed in the following order:—first with hot water, then by turns with hot 5% hydrochloric acid, hot water, hot 5% sodium carbonate solution, hot water, hot 5% hydrochloric acid, and finally with hot water. The chlorine method with the aforementioned improved washing procedure was applied to a number of killed steels, and the total oxygen content was found to agree precisely with the residues obtained by the vacuum fusion method.

In the case of killed steels in which the ferrous and manganous oxides content were relatively low, non-metallic inclusions could be determined easily by the present method. However, steels with high content of these oxides were liable to be attacked, to some extent, by washing with the 5% hydrochloric acid washing. Therefore, the author extracted the residues after chlorination in the 5% sodium citrate solution (pH 7) to prevent ferric chloride from hydrolysis, then filtered and washed the residues with the 5% sodium carbonate solution to exclude the silica gel. In this procedure the total oxygen obtained by the chlorine method and the vacuum fusion method were in good agreement even in steels containing high percent inclusions of ferrous or manganous oxide.

内 容

- I. 緒 言
- II. 鹽素法に関する文献の概要
- III. 鋼が含有する各種の元素及び化合物に対する鹽素ガス
の作用
- IV. 鋼の鹽素処理 (Chlorination) の際に起る副反応に關
する考察
- V. 市販鹽素中に含まれる不純物及びこれの除去法に關する
考察
- VI. Fe_2O_3 及び Mn_2O_4 の粉末に対する鹽素ガスの作用並に
これらの 5% 鹽酸に対する溶解度
- VII. 装置及び實驗法
- VIII. 残渣洗滌法
- IX. 残渣中の各成分の分離定量法
- X. 各種の炭素鋼の非金属介在物定量結果
- XI. 特に鐵及びマンガンの酸化物を多量に含む鋼の場合に就
て

1. 一般的考察 2. 洗液中の珪素、鐵及びマンガンの溶解量
3. 反應時間の影響並びに各種洗滌法の FeO 量に及ぼす影
響 4. 特に MnO を多量に含む鋼の残渣抽出法 5. 鹽素
ガスに対する FeO 及び MnO の安定度

- XII. 結語並に他の研究者に依る分析値の批判
- XIII. 非金属介在物の形態に關する觀察
- XIV. 總 括
- XV. 文 獻

I. 緒 言

鋼中の非金属介在物は砂疵、毛割れ、或は白點等種々の特殊鋼材の缺陷の原因となるので、これの發生原因を明かにし、その發生を防止することは現下の製鋼作業上の重要問題である。又他方非金属介在物の發生機構は鋼の熔解作業の理論化學的研究の見地からも極めて興味あることで、これ等の諸問題の解決には先づ第一に非金属介在物の本性を明かにすることが必要である。従つて非金属介在物を鐵鋼より分離し、化學的にこれを定量しその組成を決定する

* 日本特殊鋼株式會社



ことは現下の冶金學界の重要問題の一つとなつて居り、日本學術振興會第19小委員會に於てもこれを研究問題として審議されて居る次第である。

鋼中の非金属介在物の定量には種々の方法が行はれて居るのであるが、これを酸法、電解法及びハロゲン法の3に大別することが出来る。その内酸法は Dickenson¹⁾, Herty²⁾, 小林博士³⁾ 等に依つて研究され鋼試料を硝酸、鹽酸又は硫酸等に溶解後過マンガン酸カリ處理に依つて炭化物を分解する方法であつて、操作が簡單なること及び試料を多量に用ひ比較的少量の残渣を得てその後の分析操作を容易ならしめる利點が有るが、分離操作に於て酸の作用が激烈に過ぎるため非金属介在物の一部を溶解し去る危険が有るのみならず、炭化物の分解が完全に行はれない場合も有るので完全なる分析法とは稱し難い。

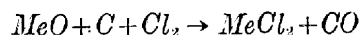
電解法は少量の残渣を得る點に於ては酸法と同様の利點を有し且中性溶液内にて電解するならば、最も侵され易い FeO 及び MnO 等も溶解することなく、理論的には完全なる方法であるが酸化物と共に殘存する炭化物を分解すること困難で Trye 及び Benedicks⁴⁾; Scott⁵⁾ 等に依り適當なる電解溶液及び炭化物の分解法の探究に努力されたのであるが、猶酸化物残渣が炭化物及び鐵の沈澱等に依つて汚されることを避け得ないやうである。最近 P. Klinger⁶⁾ 等は電解法を詳細に研究し炭素鋼に就ては完全に各酸化物を定量し得たと報告して居るが操作餘りに繁雜で實用に供し難い恨みが有る。

獨り沃素又は鹽素を使用するハロゲン法のみは比較的完全な方法で諸外國に於ては真空熔融法と良く一致する價が報告されて居るが、唯その操作が稍々複雑なること及び試料採取量僅少なるためその後の分析に困難の作ふを缺點とする。二者の内沃素法は Rooney; Stevenson 及び Raine⁷⁾ 等に依つて研究され沃度の無水アルコール溶液を使用すれば純酸化鐵、酸化マンガンの如き最も侵され易い酸化物も完全に定量されるのであるが、操作が甚しく煩雜なること及び炭化物の分解が、高炭素鋼及び合金鋼に於ては完全に行はれないので、應用の範圍が狭い。鹽素法は全くその逆で反應が若干激しく純酸化鐵及び酸化マンガン等は幾分侵されるのであるが、前者よりも操作簡單にして所要時間も短かく、試料に塊鋼を使用し得る利點を有する。殊に炭化物の分解の完全なることは他にその比を見ず、酸化物残渣に炭化物が混入する處が絶無であつて、最も實用性を有する方法と考へられる。然るに本邦に於ては鹽素法に就て

は二三否定的な報告が有るのみで未だ實用されて居ない。著者はこれを遺憾として鹽素法の研究に着手した。

II. 鹽素法に關する文獻の概要

金屬材料に鹽素ガスを作用せしめて金屬狀元素、炭化物及び窒化物等を鹽化物として除去し、酸化物のみを分離定量することは古來鐵合金のみならず非鐵合金に對しても試みられて居た。一般に金屬の酸化物 (MeO) に炭素の存在又は存在なしで高温にて鹽素ガスを作用せしめると次に従つて金屬の鹽化物が生ずる。

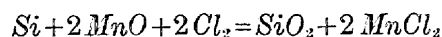
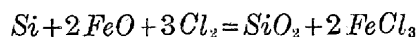


従つて鹽素法に依つて鋼中の酸化物を定量する際には反應溫度に就て充分注意しなければならないのは勿論であるが古い文獻には反應溫度に就て精密度を欠き暗赤色に加熱するとか、或は全く溫度に關する記述を缺くものがある。鹽素法に依つて鋼中の酸化物が定量的に捉へられるやうになつたのは十數年前からである。

Bardenheuer 及び Dickens⁸⁾ は加熱された炭素の上を通すことに依つて酸素を除去された鹽素ガスを使用して鋼中の SiO_2 を定量せんとし $600^\circ C$ 以下の溫度に於ては SiO_2 は炭素の有無に拘はらず鹽素ガスに依つて侵されないことを示した。

Roland Wasmuht^{9), 10)} は液化に依つて純化された鹽素ガスを種々の酸化物に單獨で又は炭素の添加の下に作用せしめて、これ等の酸化物が鹽素にて侵され、損失の起る溫度を正確且廣範圍に互つて研究し、鋼中に存在する酸化物を失ふこと無くして金屬狀元素及び炭化物を鹽素處理 (Chlorination) し得る條件を與へた。その結果に就ては次節に於て詳述する。

E. Maurer¹¹⁾ は鹽素法を銑鐵及び鑄鐵に擴張せんとし特に次の二つの反應を研究した。



而して 2~3% Si を含む銑鐵に於ては上記の反應に依つて生ずる SiO_2 量は無視出來ないと述べて居る。

O. Meyer¹²⁾ は電解鐵に就て研究し、鋼中に介在物として存在する純粋な FeO は鹽素置換の溫度を低下するとか、或は鹽素ガスを窒素ガスにて稀釋する等反應條件を緩和ならしめても、一部分侵されて完全に捉へ得ないことを示した。又 P. Klinger¹³⁾ は鹽素法に依つて特に Al_2O_3 を定量した。

E. W. Colbeck, C. W. Craven, W. Murray¹⁴⁾等は Wasmuht の與へた實驗法をその儘踏襲し炭素鋼、ニツケルクロム鋼、高クロム鋼、18/8 不銹鋼等に於ける非金属介在物を定量した。其後英國鐵鋼協會の Heterogeneity of Steel Ingots^{15), 16), 17)}の委員會に参加し、眞空熔融法及び沃度法に依つて得られたる結果と相當良き一致を示す價を報告して居る。

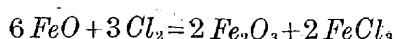
III. 鋼が含有する各種の元素及び化合物に對する鹽素ガスの作用

鹽素ガスを鋼試料に作用せしめると炭素鋼中に含まれる各種成分は次の如き作用を受ける。鐵は鹽素ガスの作用を受けて赤褐色の鹽化第二鐵となり、これは 280~285° にて昇華する。珪素は四鹽化珪素となり、これは常溫に於て無色の液體でその沸點は 60° 以下である。マンガンは微赤色の鹽化第一マンガンとなるが、これは揮發し難い。併し水に良く溶解するから鹽素處理後の殘渣を溫水にて洗滌することに依つて完全に除去することが出来る。アルミニウムは白色の鹽化アルミニウムとなり 183° にて昇華する。勿論これ等の金屬が純粹なる状態に在る場合と鋼中に固溶或は顯微鏡的微粒として存在する場合とでは鹽素ガスとの反應速度は異なるのであつて、普通これ等が鋼中に存在する程度の量に於ては、上記の金屬狀元素を鹽素處理に依つて除去することは極めて容易である。

鐵及びマンガンの炭化物は鹽素ガスの作用を受けて無定形炭素とこれ等の金屬の鹽化物に分解する。而してこの分解反應は 350° にて完全に行はれる。磷化物、硫化物等も普通に存在する程度の少量ならば充分分解可能である。

問題はこれ等の元素の酸化物を分解することなくして、金屬狀元素、炭化物、硫化物或は磷化物等を鹽素處理に依つて除去することに在る。これに就ては Wasmuht⁹⁾が酸化物及び炭化物の粉末を用ひ詳細なる研究を行つて居るから、次に彼が得た結果の概要に就て述べる。

無水珪酸 は單獨では侵されないが炭素の存在では 700° 以上で侵される。アルミナ は 850° で侵され初め鹽化アルミニウムとなり、炭素の存在ではこの侵蝕は 700°C で起る。酸化第二鐵 は 500° で侵され初め、炭素の存在では既に 400°C で侵され初める。酸化第一鐵 は次式に従つて



一部分の鐵は鹽化物となるが FeO の酸素は定量的に Fe₂O₃ となつて残る。この置換反應は既に 200° 以下に於て FeCl₃ の生成が認められ 200°C にては大部分の FeO が Fe₂O₃ に變化し、350° に於ては完全に FeO は消失する。殘渣中の全酸素量の減少、即ち生じた Fe₂O₃ の侵蝕は 400° 以上で起る。炭素の存在は FeO の Fe₂O₃ への變化に殆ど影響しない。

酸化第一マンガン も鐵の場合と同様に酸素を失ふことなくして鹽化第一マンガンと、より酸化段階の高い酸化物即ち Mn₃O₄ 或は Mn₂O₃ となる。而して個々の酸化物の量的關係及び酸素損失の起る點に就ては明確な決定を與へることは困難であるが 400° では酸素の損失無しに總ての MnO が Mn₃O₄ に變化されるものと考へ得る。

Grunerite FeO · SiO₂, Fayalite 2FeO · SiO₂, Rhodonite MnO · SiO₂ 及び Tephroit 2MnO · SiO₂ 等の珪酸鹽に於ては SiO₂ は安定であるが FeO 及び MnO はより酸化段階の高い酸化物に酸化される。併しその速度はこれ等の酸化物が單獨に純粹な状態に在る場合よりも遙かに遅く、而も 2 分子の FeO 或は MnO を含む Fayalite 及び Tephroit よりも、1 分子の FeO 或は MnO を含む Grunerite 及び Rhodonite 中の FeO 及び MnO の方がより安定であつて酸化され難い。

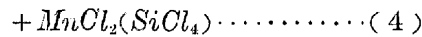
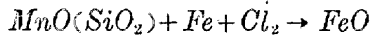
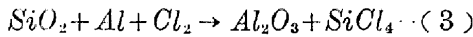
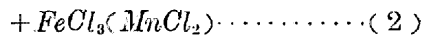
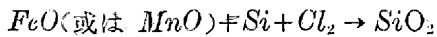
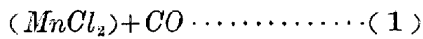
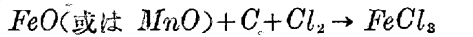
以上の如くこれ等の酸化物は 350~400° では單獨でも炭素の存在に於ても酸素を放出するやうな侵蝕は受けない。それ故に上記の殘渣成分は鹽素處理の溫度を 350~400° に選ぶならば完全に鋼中の他の成分より分離定量することが出来る。*

IV. 鋼の鹽素處理 (Chlorination)

の際に起る副反應に關する考察

鋼試料を鹽素處理する際には酸化物相互又は酸化物と金屬狀元素との間に種々の置換反應が起り得る。其等の反應の内最も可能性の多いものとしては次に列記する反應が考へられる。

* 本實驗終了後木下、原兩氏〔日本金屬學會誌 5 (昭 16) 271〕は酸化物の粉末の鹽素ガスに對する安定度に關し Wasmuht がなしたと略同様の實驗を繰返され、鹽素處理の最適溫度として 300° を指定された。同氏の用ひられた酸化鐵は灼熱溫度が低いから (950°) かくの如き結果を得られたのであらう。筆者の實驗的經驗に依れば鋼試料を對照とする場合は鹽素處理を 300° で行ふも 350° で行ふも實際的には變化を認めなかつた。鹽素處理の溫度を 350° とすると反應速度が若干促進されること及び實驗中反應管が途中にて閉塞する虞が少いと云ふ利點がある。存在する酸化物中の 1% が失はれることは實用上誤差範圍に入る。



(1)の反應は鹽素ガス作用に依り FeO(或は MnO)の C に依る還元作用が促進されるためか、或は一度生じた CCl_4 が FeO を侵すために起る處の FeO 量の減少を引き起す反應であるが、これに就ては既に前節に於て述べた Wasmuht の研究があり、彼は 400° 以下では酸素量の減少は起らないと云ふ結論を與へた。又 Bardenheuer 及び Dickens⁸⁾ も SiO_2 と C の混合物に鹽素ガス作用せしめ 600° 以下に於ては SiO_2 の減少も C の減少も起らないことを確めた。彼の得た研究結果は Wasmuht の得た結果と完全に一致する。

鋼試料の鹽素處理の際に起り得る酸化物と他の金屬との置換反應の内(2)式に依つて示される副反應が最も起る可能性が多い。従つてこの反應は鋼中に存在する非金屬介在物を定量せんとするときに充分吟味してかからなければならぬ。Mauer¹¹⁾ は FeO, Fe_2O_3 及び MnO の粉末と 78.8%, 24% 及び 2.7% Si のフェロシリコンとの混合物に種々の温度に於て鹽素ガス作用せしめた結果、酸化鐵及び酸化マンガンの酸素の珪素への移動は無視出來ないことを述べてゐる。即ち混合試料中の珪素量及び酸素量が多ければ多い程 SiO_2 の生成量は増加するのであるが、例へば 2.7% Si のフェロアロイがこの珪素を完全に酸化するのに必要な酸素量に對して夫々 100% 及び 10% の酸素を與へる酸化鐵(43.08% FeO, 54.61% Fe_2O_3)と混合された場合には 500°C に於て夫々 47.2% 及び 3.7% の珪素が無水珪酸に酸化され、又同様に 2.7% Si のフェロアロイがこの珪素を完全に酸化するのに必要な酸素量に對して 10% の酸素を含む量の酸化マンガンを混合された場合には 500° に於て 5.9% の Si が SiO_2 に酸化される。實驗は 2~3% Si のフェロアロイに就て行はれたものであるから、このことが直ちに 0.5% 程度の Si を含む鋼に對して行はれると斷定することは出來ないが Bardenheuer 及び Dickens⁸⁾ も同様にフェロシリコンと酸化マンガンの混合物は鹽素ガスに依つて SiO_2 を生成することを實驗的に確認した。

併しながら以上の反應は酸化物と珪素鐵との人工的混合物に對する鹽素ガス作用であるが、問題は鋼中に $350^\circ \sim 500^\circ$ 程度の低温に於て鹽素ガスに依つて SiO_2 を生ずるに足るだけの Si と FeO(或は MnO)が同時に存在し得るや否やに在る。既に Bardenheuer 及び Dickens は Mn 及び Si を以て鎮靜せしめた鋼に於ては水素還元法に依つて還元される酸素即ち FeO 及び MnO は定量されなかつたことよりして Si と FeO との反應は鋼が熔融状態に在る場合の方が鹽素法が遂行される温度よりも遙かに好都合であり、珪素を含む鋼に於ては Si と過剰の酸化物との反應は鹽素氣流中に於て揮發の際に起るより以前に既に鋼浴中に於て起るべきことを述べて居るが、著者も數多くの定量をなした經驗より彼と意見を同じくするものである。後節に於て述べる如く著者がなした鹽素法と溫硝酸法との比較に於て、溫硝酸法に依つて得られた殘渣中の SiO_2 の百分率が鹽素法に依つて得られた殘渣中の SiO_2 の百分率よりも寧ろ高いことよりして鹽素法に於て FeO 及び MnO の酸素が SiO_2 に移つた傾向は認められない。

(3)の反應は Al_2O_3 の定量の際に考慮すべきことであり、既に P. Klinger u. H. Fücke¹²⁾ は SiO_2 の粉末とアルミニウムの混合物は 0.1% の Al の存在に於て 450° に於て鹽素ガス作用に依つて 0.18% の Al_2O_3 を生ずることを報告して居る。併しながらこの反應も(2)の反應の場合と同様に凝固した鋼中にこの反應が起るに充分な量の SiO_2 (或は MnO, FeO 等)と Al が同時に存在するか否かが問題であつて、Al の強い脱酸作用を考へるならばこれは否定さるべき事柄である。

(4)なる反應は酸化物量に比して、金屬狀の鐵量が壓倒的に多いので鹽素ガスの仲介作用に依つて起り得る反應として考慮されて居る反應であるが、この反應も起らないと考へてよからう。

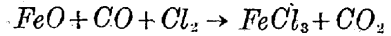
要するに酸化物が鹽素ガス中で安定で、酸素を失ふことのないやうな温度範囲内では成分の變化は起らないと考へてよい。これは Wasmuht も實驗的に確認して居る。

その他硫化鐵及び磷化鐵も鹽素ガス作用を受けて分解する際前者は放出する一鹽化硫黄 S_2Cl_2 に依つて酸化鐵を侵し、後者は酸化鐵中の酸素を奪つて無水磷酸を作るのであるが、勿論これは多量の硫化物又は磷化物の存在する場合のことであつて、實用される鋼中に存在する硫黄及び磷の量にてはかくの如き反應は無視し得る。

V. 市販鹽素中に含まれる不純物及びこれの除去法に関する考察

市販の瓶に充填された鹽素ガスは酸素、窒素、一酸化炭素、鹽酸及び水分等の不純物を含む。例へば Wasmuht の使用した粗鹽素は 0.8% の不純物を含み、これは 71.5% O_2 , 6.4% CO , 22% N_2 よりなり、又 1,000 l の鹽素ガスは 0.18g の H_2O を含むと報告して居る。これ等の不純物は鋼中の酸化物の定量に際して致命的な悪影響を及ぼすから充分純化されねばならない。この内酸素が最も悪影響を及ぼすものであるが最も完全なる酸素の除去法は鹽素の沸點 -34.5° を利用する真空蒸溜法であつて、Wasmuht⁹⁾ 及び Colbeck^{14), 15)} 等はこの方法を探つて居る。併しながらこの鹽素の液化に依る純化法は可なり手数を要する仕事であるので $900\sim 1,000^\circ$ に加熱された木炭の上を鹽素ガスを通すことに依つて、鹽素ガス中の酸素を CO として除去する方法も屢採用されて居る。Bardenheuer 及び Dickens⁸⁾ はこの方法に依つて得た鹽素ガスをアセチレン煤の上に長時間通じた後、煤の量を定量し、炭素量の減少しないことよりして、鹽素ガス中の酸素は完全に除去されることを證明した(純化前の鹽素ガスは多量の炭素を CO ガスとして奪つた)。O. Meyer¹²⁾ は同様にして純化された鹽素ガスは 0.28 容量% の他のガスを含みその内 0.005% が O_2 , 0.15% が CO に相當すると報告して居る。

著者も亦同様に 950° に加熱された蔗糖製炭素の上を通すことに依つて純化した鹽素ガスを使用した。定量の困難なために鹽素ガスの純度に関する直接的な試験は行はなかつたが、後節に述べる如く鹽基性電氣爐製品にしてアルミニウムで強制脱酸され經驗上酸化物としては殆ど Al_2O_3 のみを含むと考へられる酸素量 0.0054% (真空熔融法に依る價) の鋼試料(試料 3CE) をこの鹽素ガスを用ひて鹽素處理した際、若し鹽素ガスが酸素を含むならば多量に存在する鐵又は酸化能の強い珪素と化合して Fe_2O_3 又は SiO_2 を生じ酸素量の増加を來す筈であるが、残渣中に FeO 及び SiO_2 は極めて微量しか定量されず、残渣中の全酸素量が良く真空熔融法に依る酸素量と一致したことより、鹽素ガス中の酸素の除去は完全であると推定した。又 XI. に述べる如く酸化鐵の粉末にこの鹽素ガスを通じた際酸化鐵量の減少を認めなかつたことよりして、一部の人の主張する如く、鹽素ガス中の少量の CO ガスに依る



なる反應に依つて酸化鐵の減少を起すことは無いと云ふ結論を得た。

又鹽素ガスを炭素の上に通ずる際若し CCl_4 が生成すると、これが酸化物を侵す危険があるので、著者はこれを捉へるために途中に $-30^\circ C$ に冷却されたトラップを置いたが、 CCl_4 の存在は認められなかつた。*

VI. 酸化第二鐵及び四三酸化マンガンの粉末に對する鹽素ガスの作用並にこれ等の 5% 鹽酸に對する溶解度

III. に述べた如く酸化物の粉末に對する鹽素ガスの作用は Wasmuht⁹⁾ に依つて詳細に研究され、それ以上の調査は全く不必要と思はれる程であるので、著者はこれに就ては次の如き簡單なる二三の検討をなすに留めた。即ち Al_2O_3 及び SiO_2 が鹽素ガスに對して甚だ安定なることは一致して認められる處であるので Fe_2O_3 及び Mn_3O_4 に對する鹽素ガスの作用を研究し、同時に VIII. に於て述べる如く鹽素處理後の残渣を温 5% 鹽酸に依つて洗滌したので、この酸に對する溶解の程度をも確めた。

實驗は $1,000^\circ C$ に約 2h 灼熱した Fe_2O_3 及び Mn_3O_4 の粉末約 0.1g を小舟上に取り、これに 350° に於て 4h 鹽素ガスを作用せしめた後、1) 猶小舟上に不揮發のまま残存する處のある生成した鹽化物を取去るために小舟を真空中に於て少時 350° に加熱した後重量の變化を秤量した。2) 次にこの酸化物を温水にて洗滌し洗液中の鐵及びマンガンを求め、3) 更に濾紙上の残渣を 80% の鹽酸 100cc で洗滌し、その洗液中の鐵及びマンガンを定量することに依つて酸に依る溶解の程度を求め、(4) 最後に濾紙上の残渣を白金ルツボ中で灼熱し、侵されないで残つた酸化物の量を求めた。結果は第 1 表の如くで Fe_2O_3 は全く侵され

第 1 表

試料採取量	鹽素化後の重量	温水洗滌に依る溶解量	鹽酸洗滌に依る溶解量	不溶解残渣
Fe_2O_3 0.1007g	0.1007g	0	0.03%	98.8%
Mn_3O_4 0.1018g	0.1233g	15.4%	1.94%	77.5%

ない。 Mn_3O_4 は鹽素のために侵されて $MnCl_2$ を生じ、これが氣化し難いために小舟上の重量が増す(第 1 表第 3 行)、残渣中に含まれた $MnCl_2$ は温水に依り完全に洗滌さ

* この四鹽化炭素に関する事項は日本學術振興會第 19 小委員會第 1 分科會の席上北大教授柴田善一博士の御注意に依つてなされたものである。附記して厚く敬意を表す。

れ(第4行), 鹽酸洗滌に依る酸化物の溶解は僅かである。(第5行). 従つて鋼中に遊離状態に於て存在するマンガンの酸化物の定量は相當の低値を與へることを豫期すべきである。

猶 Fe_2O_3 及び Mn_2O_4 を 80° に加熱された 5% 鹽酸 100cc 中に 30mm 浸漬した際の溶解量は第2表の如くで、

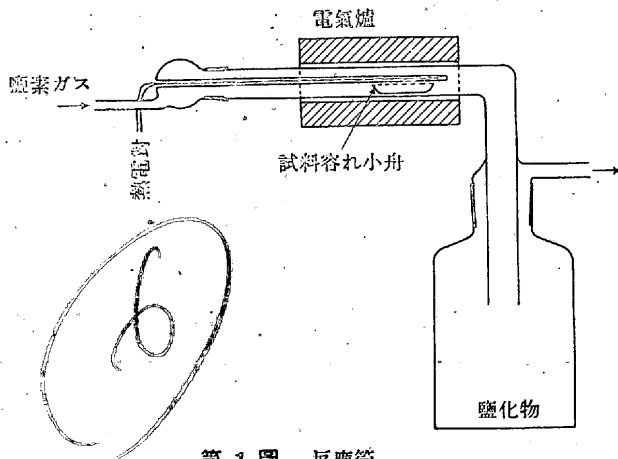
第 2 表

試料採取量	80°C 5% 鹽酸に 30mm 浸漬後の溶解量	
Fe_2O_3	0.0866g	0.44%
	0.1874g	0.40%
Mn_2O_4	0.1009g	93.0%
	0.1001g	95.7%

Mn_2O_4 は酸に依る洗滌の際溶解し去る危険が多い。

VII. 装置及び實驗法

實驗は第1圖の如き装置を用ひて行つた。市販の瓶中の鹽素は鹽化カルシウム及び硫酸に依つて水分を除去せら



第 1 圖 反應管

れた後 950° に加熱された炭素の上を通り, 次に再び硫酸と五酸化磷の中を通過して反應管に達する。反應管中に試料約 15g を容れた熔融石英製小舟を置き外部より電気爐で加熱する。この反應管は Colbeck¹⁴⁾ の使用したものと

同様で直径 30mm のテックスガラスからなり, 小舟上の温度を正確に測定するために熱電對を入れるガラス管が中央に通されて居る。

實驗に際しては初め純化された鹽素ガスを全装置に通し装置内の空気を完全に置換した後電気爐に電流を通じ, 徐々に小舟を加熱する。200° を越すと鹽化物の昇華が始まり, 反應熱のために急激な温度の上昇を見る。その後炭素鋼の場合には管内の温度を正確に 350° に保ち昇華した鹽化物を受器に受ける。反應が終結するまでには約 5h を要し鹽化物の昇華を見なくなつて後更に十數分間鹽素ガスを通じ, 反應の完結を確めて後, 爐の電流を切り, 同時に鹽素ガスを通じて管内の鹽素ガスを置換してから小舟を取出す。

試料には鋼材を約 10mm の丸棒に壓延し旋盤で表面のスケールを取去つたものを厚さ 5mm の圓盤に切つたものを數ヶ宛秤取して使用した。これに依つて鋼塊の中心部と周辺部との偏析に依る誤差を免れることが出来る。反應終結後の小舟上には炭化物の分解に依つて生じた無定形炭素が元の試料の形のまゝに残りその中に酸化物が含まれて居る。

VIII. 殘渣洗滌法

鹽素法に依つて得た殘渣の處理法に就ては Wasmuht⁹⁾ 及び Colbeck^{14), 15)} は何れも鹽素處理後の小舟上の殘渣を冷水中に取り出し, 濾紙を用ひて濾過し温水にて洗滌後直に殘渣を濾紙と共に白金ルツボ中で灰化後灼熱して全殘渣量を求めて居るが, 著者は小舟上の殘渣は酸化物の他に猶不溶性物質を含むことを認めた。即ち第3表に示す鹽基性電気爐鋼試料 3CE の如きアルミニウムで強制脱酸され經驗上非金屬介在物は主として Al_2O_3 のみを含むと考へ

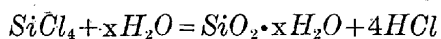
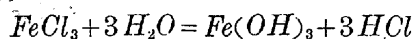
第 3 表

試料 3CE 成分 C 0.39, Si 0.31, Mn 0.54, P 0.020, S 0.025, O₂ 0.0051, 0.0056

實驗 番號	洗 滌 法	試料 g	全灼熱 殘渣%	SiO_2		FeO		MnO		Al_2O_3		%の和		分析に得た殘渣量	
				(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	(試)%	(試)%
01	温 水	8.913	0.0426	32.5	0.0135	26.9	0.0151	0	0	33.4	0.0140	92.8	0.0387	0.0172	
02	"	8.896	0.0691	53.8	0.0372	17.9	0.0167	0	0	22.0	0.0152	93.7	0.0647	0.0370	
03	"	10.239	0.0557	43.9	0.0244	18.4	0.0137	0	0	36.3	0.0196	98.6	0.0542	0.0254	
04	炭 酸 ソ ー ダ	10.776	0.0427	0	0	30.7	0.0173	0	0	44.7	0.0186	75.4	0.0315	0.0127	
05	鹽 酸 及 び 炭 酸 ソ ー ダ	16.225	0.0234	0	0	8.5	0.0027	0	0	61.4	0.0144	72.6	0.0164	0.0078	
06	鹽 酸, 炭 酸 ソ ー ダ, 鹽 酸	12.715	0.0182	8.7	0.0016	10.0	0.0024	0	0	79.3	0.0144	97.9	0.0178	0.0081	
07	"	14.876	0.0169	0	0	8.8	0.0019	0	0	85.3	0.0144	94.1	0.0159	0.0072	

られる鋼に就き實驗したる處、温水のみで洗滌せる際は實驗番號 No. 01, 02, 03 に示す如く殘渣は相當量の SiO_2 及び FeO を含み、これより計算した全酸素量は真空熔融法に依つて得た價よりも著しく高く且不揃であつた。

従つて鹽素處理に依つて昇華された小舟上の殘渣中には、多量の炭素中に捕捉せられて鹽化鐵及び鹽化珪素が殘存しこれが温水中に取出された際次式に従つて加水分解を起し



水酸化鐵及び珪酸ゲルを生成し、殘渣中に混入するものと推定した。

因て先づ加水分解に基く珪酸ゲルを除くために殘渣を温 5% 炭酸ソーダ溶液にて洗滌した處 No. 04 に示す如く SiO_2 量が皆無となつた。又 VI. に記した如く濾紙の上から洗滌する程度では温 5% 鹽酸に依る Fe_2O_3 及び Mn_3O_4 の溶解量は極めて微量であることを確めたので、次に $Fe(OH)_3$ を除くために温 5% 鹽酸にて洗滌後更に珪酸ゲルを除くために温 5% 炭酸ソーダ溶液にて洗滌した。結果は No. 5 に於ける如く、 FeO 量も減少して全酸化物量から計算された酸素量 0.0078% は真空熔融法に依つて得た酸素量 0.0054% と大體近い結果を得た。併しながら炭酸ソーダ溶液にて洗滌する際は、この炭酸ソーダが温水のみにては洗滌し切れず、これが酸化物中に混入して、全灼熱殘渣量が分析に依つて得た全酸化物の總和よりも相當高く出る不便が有るので、次にはこの炭酸ソーダを除くために更に 5% 鹽酸で洗滌した。即ち次の如き殘渣處理法を行つた。小舟上の殘渣を温水にてビーカーに移し、濾過、温水、100cc 80° 5% 鹽酸、温水、100cc 80° 5% 炭酸ソーダ、温水、80° 5% 鹽酸、温水の順序にて洗滌した。

この方法に依ると No. 08, 09 に示す如く真空熔融法とよく一致する酸素量を得、且全灼熱殘渣量と分析に依つて得られた全酸化物の總和とはよき一致を與へた。

この殘渣洗滌法の特徴はたとへ非金属介在物の微量が侵蝕されて失はれることが有つても非金属介在物中に他の元素が混入することが絶対に無いことである。

(猶 5% 鹽酸にて洗滌することは 350° の比較的低温に於て FeO 或は MnO より變化した酸化物 Fe_2O_3 或は Mn_3O_4 を溶かす恐れが多いので 5% 鹽酸の使用を避け pH 5 の 1% 枸橼酸ソーダに依る洗滌、或は pH 7 の 5% 枸橼酸ソーダ溶液を以て殘渣を抽出する等、酸化鐵を溶かすことなくして水酸化鐵を除く處理を行つたが試料 3CE

に於ては FeO 量に變化を認めなかつた。これに就ては後節に於て詳しく述べる)。

IX. 殘渣中の各成分の分離定量法

殘渣中の各成分の分析はプリヒリヒ氏光度計を使用し、比色法に依つて行つた。分析法は次の如くである。

全灼熱殘渣 前節に記した方法に従つて洗滌された殘渣を濾紙と共に白金ルツボに移し低温にて灰化後、電氣爐にて 1,000°C に 10mn 灼熱後秤量する。

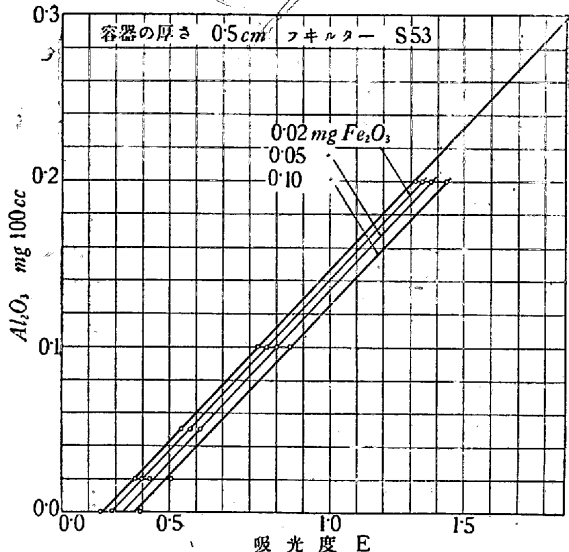
無水珪酸 SiO_2 上記殘渣に 8 滴の硫酸 (1:1) と 2~3cc 弗化水素酸を加へて靜かに加熱し 1,000°C に 10mn 加熱後秤量し、前後の重量の差を以て SiO_2 の重量とする。

混合酸化物 弗化水素酸處理後の殘渣を 1g K_2SO_4 と共に熔融後鹽酸 (1:1) 10cc にて抽出する。これに鹽化アンモン 3g、次に濃硝酸 4 滴を加へて沸騰後 100cc に稀釋し、アンモニヤ (1:1) にてメチルレッドを指示薬として中和後、沸騰するまで加熱し直に濾過、少量のアンモニヤを含む温水にて洗滌する。沈澱は Fe 及び Al を含み Mn は濾液に入る。アンモニヤに依る沈澱は濾紙の上から鹽酸 (1:1) 10cc に溶かし 100cc のメスフラスコに移す。これより 10cc を取りアルミニウムの比色分析に用ひ殘液は鐵の定量に用ひる。

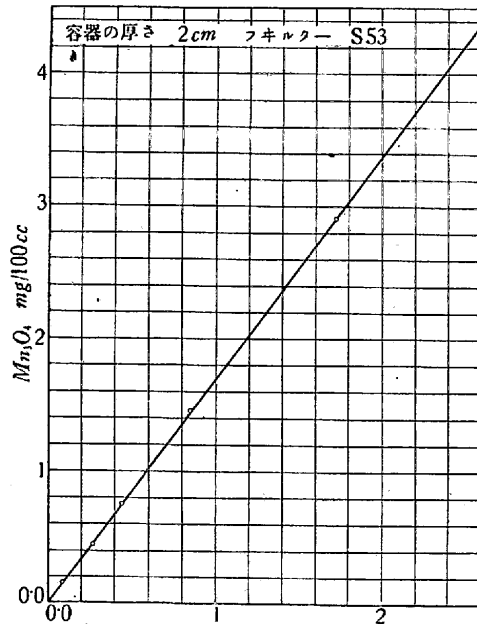
アルミニウムの比色分析 上記の溶液 10cc に水 20cc を加へ、液容を 30cc とする。フェノールフタレインを指示薬として新に作つた 5% 苛性ソーダで中和、次に 5% 鹽酸をビュレットより滴下して、フェノールフタレインの赤色を消し、更に 10 滴 (約 0.3cc) を過剰に加へる。0.1% Eriochromeyanin-R 15cc (0.1% 水溶液にして使用より 3 週間以上以前に作り暗所に保存し置くを要する) を加へ、丁度 1mn 後醋酸鹽緩衝溶液 20cc (100g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ を 1l の水に溶かし少量の醋酸を加へ pH 5.4 に調節する) を加へ、水を加へて丁度 100cc とし一晝夜の後比色する。而して別に定めた鐵に依る吸光度を差引きアルミニウムのみによる吸光量を求め、豫め定めた補正曲線より Al の量を算出する。容器の厚さ 5mm フィルター S 53 (第 2 圖参照)。

但この際溶液 100cc 中に正確に (1:1) 鹽酸 1cc とこれと當量の苛性ソーダが含まるべきである。

鐵の比色分析 アルミニウムの定量のために分液したピペットを水にて元のフラスコ中に洗ひ落し、これに鹽酸 (1:1) 1cc と 40% ロダンカリ 5cc を加へ呈色せしめ、



第2圖 エリオクロムレアミン-R に依るアルミナの定量曲線及びこれに対する鐵の影響

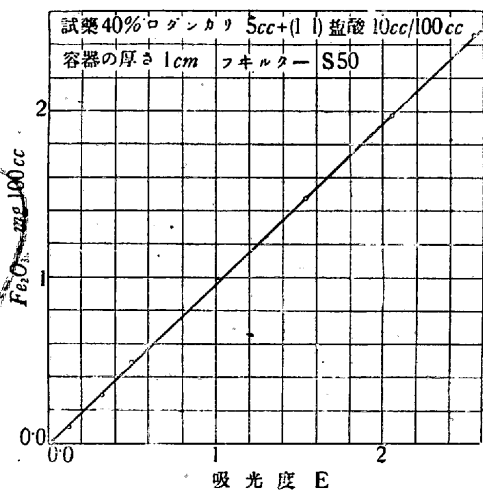


第4圖 マンガン酸カリに依るマンガンの定量曲線

して $HMnO_4$ の色を比色する。容器の厚さ 20mm フィルター S53 (第4圖参照)。

X. 各種の炭素鋼中の非金属介在物定量結果

V. VII. VIII. 及び IX. に記した方法に依つて第4表に示す成分の各種の炭素鋼に就て非金属介在物を定量し同時に温硝酸法及び真空熔融法に依る結果と



第3圖 ロダシカリに依る鐵の定量曲線

100cc に稀薄して比色する。容器の厚さ 10mm フィルター S50 (第3圖参照)。

又別に Fe 及び Al の水酸化物の混合物を灼熱して Fe_2O_3 , Al_2O_3 の和を求め、

これを $KHSO_4$ にて熔融、溶解後、Fe 量を比色法にて求め、混合酸化物の和より Fe_2O_3 量を差引き Al_2O_3 を求める方法も併用した。

マンガンの比色定量 混合酸化物を濾別後の濾液は少量の鹽酸を加へて弱酸性とし、50cc に濃縮後一匙の醋酸ソーダを加へ、次に 15cc の臭素水を加へ更にアンモニヤ (1:1) を加へて中和し 2~3mn 放置す。若し不足ならば更に臭素とアンモニヤ (1:1) を交互に加へ 5mn 沸騰後生じた MnO_2 の沈澱を濾過温水にて洗滌する。少量の過酸化水素を含む硝酸 (1:3) 20cc にて沈澱を溶解し、窒素の酸化物を除くために加熱後 $NaBiO_3$ 0.5g を加へ 1mn 放置す。4% の硫酸第一鐵アンモン溶液を加へて還元後常温に冷却す。次に 1g の $NaBiO_3$ を加へ 2mn 放置してからガラスフィルターで濾過、冷水にて洗滌し 100cc に稀釋

比較した。

試料 1CE 及び 3CE は鹽基性電氣爐鋼でその他の鋼は 8kg 高周波電氣爐で試作したものである。又 3CO は洗滌された製鋼用原鐵を溶解後何等の脱酸剤を加へないで鑄型に鑄込んだもので、分析試料は無数の氣泡のある鋼塊を注意して鍛造し、氣泡を鍛接せしめた後 10 耗丸棒に鍛伸し表面のスケールを旋盤にて削取り、鋸にて切り、直径 9mm、厚さ 5mm の圓盤として使用した。1CMn 及び 3CMn はフェロマンガンのみで脱酸したもので、1CMn は健全な鋼塊が得られたが 3CMn は 3CO と同様多數の氣泡を含んで居たので 3CO と同様な處理に依つて分析試料を切出した。1CSi 及び 3CSi はフェロシリコンのみで脱酸し 3CAI はアルミニウムのみで脱酸して製造せるものである。10C は 1% 炭素鋼であり 3CHA は 1% Al を含む鋼である。

第4表

試料記號	C	Si	Mn	P	S	O ₂ (真空熔融法)
1CE	0.08	0.16	0.12	0.010	0.020	0.0193
3CE	0.39	0.31	0.54	0.020	0.025	0.0051
1CMn	0.10	0.05	0.54	0.022	0.034	0.0276
1CSi	0.11	0.28	0.02	0.020	0.035	0.0165
3CO	0.24	0.02	0.05	0.020	0.034	0.0066
3CMn	0.31	0.08	0.54	0.018	0.032	0.0127
3CSi	0.24	0.31	0.03	0.016	0.033	0.0122
3CAI	0.27	0.07	0.04	0.018	0.035	0.0116
10C	1.00	0.31	0.50	< 0.03		0.0020
3CHA	0.30	0.20	0.32	0.96% Al		0.0026

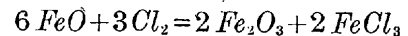
第5表は實驗結果を示す。温硝酸法は小林氏³⁾の方法に依つて行つたものであり、真空熔融法は矢島氏¹⁸⁾の改良された装置に依つて同氏自身が行はれた分析値である。

第5表 鹽素法と温硝酸法及び真空熔融法との比較

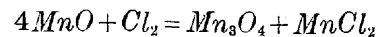
試料記號 (1)	實驗法 (2)	試料採取量 (3)	全殘渣量		SiO ₂		FeO		MnO		Al ₂ O ₃		%和 (殘)% (9)	酸化物の和 g (10)	酸素量 (試)% (11)	補正 酸素量 (試)% (12)
			g (4a)	(試)% (4b)	(殘)% (5a)	(試)% (5b)	(殘)% (6a)	(試)% (6b)	(殘)% (7a)	(試)% (7b)	(殘)% (8a)	(試)% (8b)				
1CE O ₂ =0.0193 =0.0188	鹽素法	15.261 15.409	0.00581 0.00601	0.0381 0.0390	89.9 84.8	0.0308 0.0331	1.7 1.0	0.0009 0.0005	4.0 2.7	0.0019 0.0013	6.2 10.0	0.0024 0.0039	92.8 98.4	0.00539 0.00592	0.0181 0.0198	0.0195 0.0201
	温硝酸法	78.18 76.71	0.0195 0.0188	0.0250 0.0245	90.8 92.0	0.0226 0.0226	0 0	0 0	1.9 1.6	0.0004 0.0004	6.3 7.7	0.0016 0.0019	99.0 101.3	0.01925 0.01884	0.0129 0.0130	0.0130 0.0129
3CE O ₂ =0.0051 =0.0056	鹽素法	12.715 14.876	0.00231 0.00251	0.0182 0.0169	8.7 0	0.0016 0	10.0 8.8	0.0024 0.0019	0 0	0 0	79.3 85.3	0.0144 0.0144	97.9 94.1	0.00226 0.00236	0.0081 0.0072	0.0083 0.0076
	温硝酸法	66.14 66.78	0.000.9 0.0090	0.0135 0.0135	0 0	0 0	2.4 1.2	0.0002 0.0001	0 0	0 0	89.3 91.5	0.0120 0.0123	91.7 92.7	0.00816 0.00836	0.0058 0.0058	0.0063 0.0063
1CMn O ₂ =0.0276 =0.0266	鹽素法	13.448 15.375	0.00631 0.00741	0.0169 0.0482	42.8 44.6	0.0201 0.0215	1.3 1.4	0.0008 0.0009	50.5 49.2	0.0292 0.0294	9.2 7.6	0.0043 0.0036	103.6 102.7	0.00653 0.00760	0.0195 0.0199	0.0188 0.0194
	温硝酸法	73.279 73.052	0.0124 0.0129	0.0169 0.0177	51.0 48.7	0.0086 0.0086	3.9 4.5	0.0006 0.0007	39.5 37.7	0.0058 0.0062	3.0 2.1	0.0005 0.0004	95.4 93.0	0.01175 0.01199	0.0062 0.0064	0.0065 0.0069
1CSi O ₂ =0.0165 =0.0142	鹽素法	17.086 18.249	0.00571 0.00581	0.0377 0.0318	50.8 49.9	0.0170 0.0159	4.1 2.1	0.0018 0.0009	0 3.6	0 0.0014	46.1 42.2	0.0154 0.0134	101.0 97.8	0.00576 0.00568	0.0166 0.0153	0.0164 0.0156
	温硝酸法	68.69 70.40	0.01251 0.01391	0.0182 0.0198	51.2 51.8	0.0093 0.0102	0.6 0.9	0.0001 0.0002	0 0	0 0	43.9 43.7	0.0080 0.0086	95.6 96.4	0.01196 0.01340	0.0088 0.0094	0.0092 0.0098
3CO O ₂ =0.0066 =0.0067	鹽素法	19.073 16.831	0.00311 0.00291	0.0163 0.0173	57.9 72.2	0.0094 0.0123	7.4 7.9	0.0016 0.0018	3.2 1.0	0.0007 0.0002	23.5 18.2	0.0038 0.0031	92.0 99.3	0.00286 0.00289	0.0077 0.0085	0.0084 0.0086
	温硝酸法	72.715 72.09	0.00591 0.00561	0.0081 0.0078	84.6 89.1	0.0069 0.0069	6.8 2.9	0.0005 0.0002	0 0	0 0	4.4 5.9	0.0004 0.0004	95.8 97.8	0.00566 0.00546	0.0040 0.0039	0.0042 0.0040
3CMn O ₂ =0.0127 =0.0125	鹽素法	14.610 15.603	0.00424 0.00459	0.0290 0.0294	44.8 45.8	0.0130 0.0135	5.7 4.6	0.0012 0.0016	42.7 42.5	0.0154 0.0155	5.0 3.1	0.0014 0.0009	98.2 96.0	0.00416 0.00440	0.0116 0.0115	0.0118 0.0120
	温硝酸法	68.63 69.93	0.0052 0.0050	0.0076 0.0072	42.2 39.9	0.0032 0.0029	1.2 0.8	0.0001 0.0001	53.2 53.5	0.0037 0.0039	2.9 0.4	0.0002 0.0000	99.5 99.6	0.00518 0.00499	0.0026 0.0025	0.0026 0.0025
3CSi O ₂ =0.0122 =0.0131	鹽素法	15.326 14.762	0.00451 0.00441	0.0294 0.0299	37.7 40.8	0.0111 0.0122	3.3 3.4	0.0013 0.0014	0.9 0.7	0.0003 0.0003	52.4 51.2	0.0154 0.0153	94.3 96.1	0.00425 0.00424	0.0135 0.0141	0.0143 0.0147
	温硝酸法	67.51 67.69	0.0108 0.0137	0.0160 0.0203	40.7 45.9	0.0065 0.0093	0.8 1.4	0.0001 0.0003	1.7 1.4	0.0002 0.0002	52.4 46.5	0.0084 0.0094	95.6 95.2	0.01034 0.01305	0.0077 0.0099	0.0081 0.0104
3CAI O ₂ =0.0116 =0.0144	鹽素法	15.547 14.536	0.00451 0.00451	0.0290 0.0310	2.2 2.2	0.0006 0.0007	4.2 4.2	0.0018 0.0018	0 0	0 0	99.2 103.5	0.0287 0.0321	105.6 109.9	0.00476 0.00496	0.0142 0.0159	0.0134 0.0145
	温硝酸法	70.83 70.96	0.0136 0.0135	0.0192 0.0190	3.7 1.5	0.0007 0.0003	1.2 1.3	0.0002 0.0002	0 0	0 0	97.8 102.8	0.0188 0.0196	102.7 105.5	0.01396 0.01427	0.0092 0.0094	0.0090 0.0089
10C O ₂ =0.0019	鹽素法	13.883 14.841	0.00171 0.00192	0.0123 0.0129	11.7 10.4	0.0014 0.0013	43.8 36.4	0.0073 0.0064	9.9 7.8	0.0015 0.0013	41.5 50.0	0.0051 0.0065	106.8 104.7	0.00183 0.00201	0.0051 0.0054	0.0048 0.0052
3CHA O ₂ =0.0027	鹽素法	13.847 14.359	0.00174 0.00184	0.0126 0.0128	5.8 5.4	0.0007 0.0007	2.9 2.7	0.0005 0.0005	0 0	0 0	86.8 93.0	0.0109 0.0119	95.5 101.1	0.00166 0.00186	0.0056 0.0061	0.0059 0.0060

[備考] 1 欄に [O₂=] としたの真空熔融法による酸素分析値, (5a)(6a)(7a)(8a)欄は全灼熱残渣に対する百分率但 (5a)(6a) は Fe₂O₃, Mn₂O₄ として計算せり. (5b)(6b)(7b)(8b) は試料に対する百分率, (12)=(11)×100/(9)

表中 (1) 欄に [O₂=] としたの真空熔融法に依る酸素分析値である. (試) % としたの試料中に含まれた各酸化物の試料に対する百分率で, (殘) % としたの個々の酸化物の全殘渣量に対する百分率, 即ち鋼中の非金属介在物の平均組成を示す數値である. 但 (6a) 及び (7b) の數値は灰化後灼熱せられた殘渣中に於ける定量された Fe₂O₃ 及び Mn₂O₄ の量の全灼熱残渣に対する百分率を示すもので, 眞の鋼中の非金属介在物の平均組成より幾分偏差した價である. 即ち III. に示した如く鹽素法に於ては



又は



なる反應に依つて鋼中の FeO 及び MnO は酸素を失ふことなくして Fe₂O₃ 及び Mn₂O₄ に酸化されるのであるから, 分析に依つて得られたる Fe₂O₃ 量には 1.3497 を, Mn₂O₄ 量には 1.2401 を乗じたものが眞の鋼中の FeO 及び MnO 量で (6b) 及び (7b) に記した價は, かくの如き換算を施した眞の FeO 及び MnO 量である. 逆に温

硝酸法にては残渣を抽出後、灰化灼熱する際に FeO 及び MnO が空気中の酸素を取つて Fe_2O_3 及び Mn_2O_4 に酸化されるのであるから分析に依つて得られた Fe_2O_3 及び Mn_2O_4 量に夫々 0.8998 及び 0.9301 を乗じたものが眞に鋼中に存在する FeO 及び MnO 量である。(12)欄の補正酸素量は各酸化物中の酸素量の和(11)を%の和(9)にて除した數で、得られた全灼熱残渣量が最も正確なる價を與へ、各成分の定量には若干の誤差を伴ふものと考へた結果である。猶これ等の表示法は從來の習慣に依つたものである。

表より明かなる如く鹽素法に依つて同一試料に就て二回なされた實驗結果は相互に極めて良く一致し、充分満足すべき正確さを示す。又鹽素法に依る全酸素量と真空熔融法に依る全酸素量とは試料 1CMn を除き何れも良く一致するが、酸素量が低い鋼、特に非金屬介在物がアルミナを主成分とする鋼(例へば 3CE)に於ては鹽素法が若干真空熔融法よりも高く出る傾向が有る。 MnO の含有量の高い 1CMn は鹽素法に依ると酸素量が稍少く MnO が若干侵されたことを示して居る。試料 10C 及び 3CHA の如く全酸素量が著しく低い鋼に於ては鹽素法は真空熔融法に比し 2~2.5 倍高い價を與へる。かくの如き低酸素の鋼の場合に於てはこの程度の不一致は許容さるべきものであらう。

その原因は鹽素法のみを歸すべきでは無く、真空熔融法に於ても全酸化物が完全に還元されることを保證し難い。(一般に Al_2O_3 は真空熔融法に依つて完全には還元されない傾向が有る)寧ろ鹽素法にては 1% C 高炭素鋼にても如何に炭化物の分解が完全に行はれるか、又 1% の Al の存在も鹽素法に於ては何等の新しい困難も與へないことを注意すべきである。又試料 3CHA は存在する 1% の Al より $AlCl_3$ の生成に基く反應熱のために他の鋼に比して爐内の温度と試料の温度の差が大で反應は寧ろ速に完結した。

鹽素法に依つて得た結果と溫硝酸法に依つて得た結果を比較するに、試料 3CE の如く酸素量が少く且介在物が殆どアルミナのみよりなる試料に於ては両者が大體一致するが、その他の鋼に於ては一般に溫硝酸法の方が低い價を與へる。試料 1CE に於ては残渣の組成は何れも 90% SiO_2 を示すが、その絶対量は鹽素法が 0.03% SiO_2 を與へるに對して溫硝酸法は 0.023% SiO_2 を與へるに過ぎず。50% 以上の SiO_2 を含む珪酸鹽は溫硝酸法に對して安定であると考へられて居るが、この試料の如く殆ど純粋な珪

酸も若干硝酸に侵されることを示して居る。試料 1CMn 及び 3CMn に於ける兩法の比較は一層興味が有る。何れの定量法も大凡 $SiO_2:MnO=1:1$ の珪酸鹽を與へて居るが、珪酸鹽の絶対量は試料 3CMn に於ては鹽素法が 0.03% を與へるに對し、溫硝酸法は 0.007% を、又試料 1CMn に於ては前者が 0.047% を與へるに反し後者は 0.017% を與へるに過ぎず、溫硝酸法では全介在物中の 2/3 が失はれて居る。故に溫硝酸法に依て 50% MnO , 50% SiO_2 の組成を持つ珪酸鹽が得られたから 50% MnO を含む珪酸鹽が溫硝酸に對して安定であると考へるのは誤斷である。かくの如く介在物の成分は何れも 50% 珪酸鹽であるのに拘らずその總量が異なるのは非金屬介在物として高珪酸鹽と低珪酸鹽の 2 種が有り溫硝酸法では後者が侵され前者が残つたのでは無く、介在物の組成は大差なく何れも大體相似たものであるが、溫硝酸に依つては大なるものは表面から侵されて小さくなつて残り、小さい介在物は溶解し去つたことを啓示するものと考へる。勿論介在物中には SiO_2 に乏しく従つて酸に溶解易いものと、然らざるものとの間に若干の組成の相違の有ることは認めるのであるが、何れにしても 50% 珪酸鹽が溫硝酸法に依つて可なり侵されることはこの方法に依つて得た分析値を判斷する際に考慮すべきことである。

第 6 表は鹽基性電氣爐製鋼に際し還元初期の鋼浴を汲出した試料である。第 6 表より明かなる如くこの場合も鹽素

第 6 表

試料組成 C 0.08, Si 0.14, Mn 0.27, O ₂ = 0.0445						
實驗法	全残渣量	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	O ₂
鹽素法	0.0844	0.0550	0.0124	0.0166	0.0036	0.0384
	(組成)	65.1%	10.9%	19.7%	4.3%	—
溫硝酸法	0.0474	0.0339	—	—	0.0016	—
	(組成)	71.4	—	—	3.3	—

法と溫硝酸法の残渣は何れも組成に大差はないが、全残渣量に於て溫硝酸法にては約 40% が失はれて居る。併し還元が進むに従つて鋼中に含まれた非金屬介在物の組成が次第に溫硝酸に對して安定なものとなり收量が増加することは當然豫想される處である。これは溫硝酸法に依て製鋼過程に於ける非金屬介在物の舉動を研究する際に充分注意すべき事柄である。著者の見解を以てすれば溫硝酸法は製品検査としては充分の正確性を持ち、他の方法に比較してその操作の容易なることからして推薦せらるべきものであるが、この方法に依つて非金屬介在物の發生機構その他を研究せんとするには不適當であると云はなければならぬ。

出表

第 7 表

試料記號	實驗條件	試料採取量 g	全殘渣量 %	SiO ₂		FeO		MnO		Al ₂ O ₃		酸素量 %
				(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	(殘)%	(試)%	
3CE O ₂ =0.0051 =0.0056	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後温水のみにて洗滌	10.293	0.0542	45.1	0.0244	18.7	0.0137	0	0	36.2	0.0196	0.0245
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	12.715	0.0178	8.8	0.0016	10.2	0.0024	0	0	81.0	0.0144	0.0081
	350° 3 ^h (殘) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	11.801	0.0170	0	0	12.4	0.0029	2.5	0.0005	85.1	0.0145	0.0075
	350° 3 ^h (殘) 温水抽出後 1%枸橼酸ソーダ洗滌	10.693	0.0188	9.0	0.0019	10.4	0.0029	2.3	0.0006	78.3	0.0162	0.0093
	350° 5~6 ^h (完) 5% 枸橼酸ソーダにて抽出	14.499	0.0150	4.6	0.0007	18.3	0.0037	1.8	0.0003	75.2	0.0113	0.0066
3CMn O ₂ =0.0127 =0.0125	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	14.610	0.0285	45.7	0.0130	5.8	0.0022	43.5	0.0154	5.0	0.0014	0.0116
	5%鹽酸及び5%炭酸ソーダ洗液中の Fe, Mn 及び SiO ₂ 量	—	—	—	0	—	0.0082	—	0.0016	—	—	—
1CMn O ₂ =0.0276 =0.0266	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	15.603	0.0282	47.7	0.0135	4.8	0.0018	44.3	0.0155	3.2	0.0009	0.0115
	5%鹽酸及び5%炭酸ソーダ洗液中の Fe, Mn 及び SiO ₂ 量	—	—	—	0	—	0.0067	—	0.0014	—	—	—
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	13.448	0.0485	41.4	0.0201	1.2	0.0008	48.6	0.0292	8.9	0.0043	0.0195
	5%鹽酸及び5%炭酸ソーダ洗液中の Fe, Mn 及び SiO ₂ 量	—	—	—	0	—	0.0092	—	0.0033	—	—	—
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	15.375	0.0494	43.4	0.0215	1.3	0.0009	47.9	0.0294	7.4	0.0036	0.0199
1CO O ₂ =0.0053	5%鹽酸及び5%炭酸ソーダ洗液中の Fe, Mn 及び SiO ₂ 量	—	—	—	0	—	0.0098	—	0.0035	—	—	—
	350° 3 ^h (殘) 温水抽出後 5% 鹽酸洗滌	11.708	0.0495	44.8	0.0222	4.5	0.0030	42.1	0.0258	8.6	0.0043	0.0203
	350° 3 ^h (殘) 温水抽出後 1% 枸橼酸ソーダ洗滌	11.854	0.0496	40.8	0.0202	3.2	0.0022	48.0	0.0295	8.0	0.0040	0.0199
	350° 3 ^h (殘) 1% 枸橼酸ソーダにて抽出	12.661	0.0626	37.9	0.0237	6.1	0.0051	51.5	0.0400	4.7	0.0029	0.0243
	350° 3 ^h (殘) 5% 枸橼酸ソーダにて抽出	10.687	0.0645	39.1	0.0253	6.7	0.0058	57.4	0.0379	6.8	0.0044	0.0255
E0M O ₂ =0.0576 =0.0563	350° 5~6 ^h (完) 5% 枸橼酸ソーダにて抽出	13.359	0.0120	43.8	0.0052	38.1	0.0052	2.5	0.0004	15.6	0.0019	0.0052
	同	14.781	0.0101	40.0	0.0041	42.7	0.0058	2.7	0.0004	14.7	0.0015	0.0043
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	14.856	0.0388	3.5	0.0013	96.5	0.0506	0	0	0	0	0.0120
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 1% 枸橼酸ソーダ洗滌	14.697	0.0474	7.2	0.0034	92.8	0.0594	0	0	0	0	0.0150
	350° 3 ^h (殘) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	15.098	0.0458	2.9	0.0013	97.1	0.0596	0	0	0	0	0.0139
E1M O ₂ =0.074 =0.061	350° 3 ^h (殘) 5% 枸橼酸ソーダにて抽出	13.332	0.1011	—	0.0045	—	0.1296	—	0	—	0	0.0314
	同	15.274	0.0874	—	0.0026	—	0.1140	—	0	—	0	0.0269
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	14.950	0.0593	6.8	0.0040	91.0	0.0728	2.3	0.0017	0	0	0.0187
	同	14.477	0.0614	10.1	0.0062	86.0	0.0712	3.9	0.0030	0	0	0.0198
	350° 3 ^h (殘) 5% 枸橼酸ソーダにて抽出	17.123	0.0518	5.6	0.0029	91.5	0.0649	2.9	0.0019	0	0	0.0162
E3M O ₂ =0.069	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	15.151	0.0621	4.2	0.0026	92.5	0.0776	3.3	0.0025	0	0	0.0192
	同	13.098	0.0371	—	0	—	0.0536	—	0	—	0	0.0117
E5M O ₂ =0.034	同	13.506	0.0339	—	0	—	0.0490	—	0	—	0	0.0118
	350° 5~6 ^h (完) 温水抽出後 5%鹽酸洗滌	15.418	0.0038	17.0	0.0006	52.6	0.0027	5.8	0.0002	25.4	0.0010	0.0015
	同	15.091	0.0030	21.7	0.0007	41.3	0.0013	6.5	0.0002	30.4	0.0009	0.0013
	350° 3 ^h (殘) 5% 枸橼酸ソーダにて抽出	15.798	0.0062	20.4	0.0013	55.1	0.0046	10.2	0.0008	14.3	0.0009	0.0023
	同	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

XI. 特に鐵及びマンガンの酸化物を多量 に含む鋼の場合に就て (第7表*参照)

前節に記した如く鹽素處理後の殘渣を5% 鹽酸溶液及び5% 炭酸ソーダ溶液にて洗滌するのは著者の方法の特徴であるが、これに依つて非金屬介在物として存在する SiO_2 及び FeO , MnO 等が侵されること無きか否かを確めるため、又 MnO の著しく高い鋼(試料1CMn)に於ては鹽素法に依ると真空熔融法に依る場合よりも低い酸素量を得たので更に改良して両者が一致するやうな一層良好な分析法は無いかを研究するため、猶又 FeO 及び MnO は如何なる程度まで鹽素ガスに依る侵蝕に耐へ得るか、即ち鹽素法の適用され得る限界を定めるために更に次に記する實驗を行つた。

1. 一般的考察 第5表に示す如く普通の強脱酸せられた試料3CEの如き鋼に於ては殘渣を5% 鹽酸及び5% 炭酸ソーダで洗滌することに依つて満足な結果を得た。又これは試料3CMnなる40% MnO を含むものに於ても良く真空熔融法と一致する價を得たが、試料1CMnなる酸素量の高いものに於ては一部酸化物が侵され低い價を得た。これに就ては次の2つの原因が考へられる。

- (1) MnO が鹽素ガスに依つて侵される
- (2) MnO は鹽素ガスに依つては侵されないが、その後5% 鹽酸溶液にて洗滌する際に溶解する

(1)の原因ならば鹽素ガスを作用せしめる時間を短かくし、且反應溫度を低下することに依つて收量の増加が期待出来る。(2)の原因ならば鹽酸の使用を避け何かそれに代る $Fe(OH)_3$ を溶解する試料を使用すれば良い。

2. 洗液中への珪素、鐵及びマンガンの溶解量

先づ試料3CMn及び1CMnに就て5% 炭酸ソーダ及び5% 鹽酸洗滌に依る殘渣の溶解量を調査した(第8表實驗番號21, 22, 31, 32)。表に示す如く炭酸ソーダ洗液中の SiO_2 が零であるのは原試料の珪素含有量が低いために加水分解に依つて珪酸ゲルを生ずる程の鹽化珪素が殘渣中に混入しなかつたことを示すと同時に、非金屬介在物としての SiO_2 は炭酸ソーダに依る洗滌に依つて溶解されないことを示すものである。又P. Klinger⁶⁾が

* 第8表の表示法は大凡第5表の表示法と同様であるが、全殘渣量としては分析に依つて得られたる各酸化物即ち SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 及び Mn_2O_3 の總和の試料に對する百分率を示した。又介在物の組成を示す百分率は各酸化物の分析に依つて得られた酸化物の總和に對する百分率である。

電解法に依つて鋼中の FeO 及び MnO を非常に精密に定量した際も珪酸ゲルを除去するために10% 炭酸ソーダ溶液にて殘渣を洗滌しこれに依つて溶解されることはなかつた。因て炭酸ソーダ處理に依つて非金屬介在物中のシカリが溶解する恐れは絶無であると著者は考へる。鐵は洗液中に相當含まれて居るが、これは加水分解に依つて生じた $Fe(OH)_3$ に基くものである。 MnO は非金屬介在物の内約10%が鹽酸洗滌に依つて溶解されることを示して居る。

3. 反應時間の影響並に各種洗滌法の FeO 量に及ぼす影響

普通鹽素法では試料の塊を鹽化物として完全に昇華せしめるために5~6hを要するのであるが、これを3hに限定して實驗を行つた。その際試料が全部鹽化物として昇華されず一部鐵の塊が残る。その際 Fe と Fe_3C の分解が同時に起れば問題は無いが、 Fe が最初に鹽化物となり、後暫くして Fe_3C が侵されるならば炭化物が殘渣中に混入し殘渣中の Fe 量が増加するわけである。故に未反應の塊が残る際に炭化物が分解せないで居るか否かを試料3CEに就て檢したが、試料を完全に鹽化物として昇華せしめた際と比較して FeO 量に変化が無かつた(實驗番號13)。故に未反應の塊が残存してもセメントは完全に分解して居るから塊の残ることは意にかけける必要が無い。又少量の枸橼酸を含むpH5の1% 枸橼酸ソーダにて洗滌した際も5% 鹽酸にて洗滌した場合に比して FeO 量に変化が無い(No. 14)、これに依つて枸橼酸ソーダ洗滌に依つても加水分解で生じた $Fe(OH)_3$ は完全に洗ひ去り得ること(No. 11の温水のみにて洗滌する際の FeO 量と比較せよ)、及びpH5の1% 枸橼酸ソーダ洗滌に依つて非金屬介在物中の FeO が溶解される可能性は絶対に無いのであるから強制脱酸された鋼中には5% 鹽酸洗滌に依つて溶解される如き FeO は存在しないことが推論され得る。No. 15の5% 枸橼酸ソーダ溶液内に抽出せる場合と(4参照)、No. 12の FeO 量の等しいことはこのことを更に裏書きするものである。

4. 特に MnO を多量に含む鋼の殘渣抽出方法

かくの如く未反應の塊が残存するも、未分解の炭化物に依る FeO 量の増加は起らないことを明かにしたので*、次

* 但未反應の塊が残存する際は幾分全殘渣量が増加する傾向があるから、この試料の如く全酸素量が高い鋼の場合は差支ないが、良く脱酸された酸素量が0.01%以下の鋼に於ては未反應の塊を残すことは避くべきである。

に 1CMn なる酸素量の不足せる試料に就て第一に反應、時間を短縮したが (No. 33), 完全昇華の場合に比して (No. 31, 32) 變化が無い。又洗滌液として 5% 鹽酸の使用を避け pH 5 の 1% 枸橼酸ソーダ溶液を用ひたが、これに依つても FeO 及び MnO 量の増加を見なかつた (34)。即ち完全に反應せしめて洗滌に 5% 鹽酸を使用した場合も、反應時間を短縮し、且鹽酸の使用を避けて反應條件を出来るだけ緩和した場合も残渣量に變化を來さず酸素量は依然として低値を與へた。

併しながら此處に P. Klinger⁶⁾ は FeO は比較的酸に對して安定であるが、純 MnO は最も酸に弱く最も弱酸である處の 14% Glycocoll $NH_2-CH_2-C-COH$ 溶液 (pH 6.1) に依ても 100° 5mn で 100% 溶解すると報告して居る。若し然りとすれば最初に鹽素處理後の残渣を水で抽出する際、鹽化物の加水分解及び炭素に捕捉せられた鹽素等のためにその抽出液が pH 2~3 の酸性になつて居る。故にその際 MnO が溶ける可能性が有るから今度は初めから pH 7 の 5% 枸橼酸ソーダの溶液内に残渣を抽出し、これの緩衝作用に依つて pH が減少することを防ぎ完全なる中性溶液内で抽出した (No. 35, 36)。この方法に依ると MnO 量が増加し、珪酸鹽を作るものと見えて SiO₂ も若干増加し、これから計算した酸素量も完全に眞空熔融法の結果と一致した。こゝに於て酸素量が高くとも MnO が珪酸鹽の形で存在するならば鹽素法に依つて完全に非金屬介在物を定量し得ることを知つた。

この際 MnCl₂ は不揮發性であるので、鋼中の金屬狀マンガンの鹽素處理に依つて生じた MnCl₂ が、不揮發のまま小舟上に残り、全残渣を中性溶液にて抽出する際二價のマンガンイオン Mn²⁺ が鹽素に依つて酸化され MnO₂ として沈澱し、これが非金屬介在物中の MnO% を増す恐れなきかを試験するために實驗 No. 15 に示す如く 3CE なる 0.54% Mn を含むが非金屬介在物中には MnO を含有しなかつた鋼試料に就て同様の處理を行つた處 0.0004% の MnO が定量されたのみで、かくの如き副反應は起らないことを確め得た。

従つて MnO 及び FeO を多量に含む鋼の鹽素處理後は次の如く處理するのが最も合理的である。即ち残渣を 5% 枸橼酸ソーダ 100cc で抽出し、濾過し次の順序で洗滌する。温水、温 5% 炭酸ソーダ、温水、この際不都合なことは枸橼酸ソーダ及び炭酸ソーダが温水のみに依つては完全に洗滌し切れず、これ等が残渣中に混入して全灼熱残渣

量が 1mg 前後増量することであるが、各成分の分析を完全に行へばこの不便を免れることが出来る。

5 鹽素ガスに對する FeO 及び MnO の安定度

前小節 (4) に述べた如く試料 1CMn に於ては MnO は多量に定量されたが、FeO 量が少いので、これは元來 FeO が少いか、或は侵されて少くなつたのであるか否かを確めるために更に次の實驗を行つた。

從來 Wasmuht⁹⁾ その他の人達に依つて行はれた鹽素法の基礎的研究は FeO 或は MnO の粉末を作り、これ等の鹽素ガスに對する安定度を研究したものが多し。この酸化物の粉末に對する鹽素ガスの作用は勿論基礎的研究として必要な事項であるが、鋼中に存在する酸化物と純粹なる酸化物の粉末とではその間に何等かの性質の相違が有るのは當然豫想される處であつて、この研究に依つて鋼中の FeO 及び MnO は鹽素法に依つて定量され得るや否やに關する最後の結論を引出すことは出来ない。依つて著者は第 7 表に示す E0M, E1M, E3M, E5M なる 4 種の試料を用ひ FeO と MnO の安定度の比較を行つた。

この 4 ケの試料は何れも電解鐵を原料としたもので、E0M は何等の脱酸劑を加へないで凝固せしめたもの、E1M は 0.1% ; E3M は 0.3% ; E5M は 0.5% のフェロマンガンを加へて凝固せしめたものである。而して E0M は酸化物として FeO のみを含み、E1M は全酸素量の内 82% が FeO として、残りが MnO として存在するものであり、E3M は全酸素量中 44.8% が FeO として含まれ、E5M は酸化物として MnO のみを含むと考へられるものである (この FeO と MnO 量の比は矢島氏が水素還元法に依つて求めたものである*)。

第 8 表 成分表

試料	C%	Si%	Mn%	P%	S%	O ₂ % (眞空熔法)
E 0 M	0.03	0.007	0.005	0.028	0.021	0.0576 0.0563
E 1 M	0.03	0.003	0.09	0.025	0.024	0.074 0.061
E 3 M	0.04	0.007	0.24	0.030	0.028	0.069
E 5 M	0.04	0.006	0.21	<0.03		0.034
1 CO	0.08	0.022	0.01	0.015	tr.	0.0053

第 8 表に示す如く試料 E0M に於ては鹽素處理後の全残渣を温水中に抽出せる場合は 5% 鹽酸洗滌の際も (No. 51, 53), pH 5 の 1% 枸橼酸ソーダ洗滌の際も (No. 52), 又完全昇華の際も (No. 51, 52), 反應時間を 3h に限定し未反應の塊を残す際も (No. 53) FeO 量に大差なく大體 0.06% FeO を得たが、5% 枸橼酸ソーダ溶液 (pH 7)

* 日本鐵鋼協會昭和 15 年春期講演大會講演近く發表の豫定

で抽出した場合は FeO の収量が著しく増加して 0.12% FeO を得た (No. 54, 55). pH5 の 1% 枸橼酸ソーダ溶液洗滌に依つて非金屬介在物としての FeO が溶解されることは考へ得られないから (No. 52) FeO も亦温水中に抽出した際に一部溶解するものと考へられる。

試料 E1M 及び E5M に於ては温水抽出の場合も 5% 枸橼酸ソーダ溶液 (pH 7) で抽出せる場合も、残渣量に變化なく非金屬介在物の大部分は鹽素ガスに依つて侵された。

この 4 種の試料は何れも 5% 鹽酸にて残渣を洗滌する際何時までも洗液中に Fe が檢出され、かくの如き純粹なる FeO は 5% 鹽酸洗滌に依つて微量宛溶解されることを示した。

又表より明かなる如く試料 E0M よりは多量の FeO が定量されたが、E1M にてはその量が稍減じ、E3M にては更に減じ、E5M よりは微量の FeO が定量されたに過ぎない。水素還元法に依つて得られたこれ等の試料中の FeO 量より見て、これは當然であるが試料 E0M は勿論、E1M, E3M 及びその中の酸化物は大部分 MnO であると推定される E5M よりも MnO は殆ど定量されなかつた。これに依つて FeO よりも MnO が鹽素ガスに侵され易く純 MnO は完全に侵されることが明かになる。寫眞 IV は試料 E5M の研磨面の顯微鏡寫眞であるが、かくの如く多量にその存在が確認される酸化マンガンが鹽素法に依つて全く定量出來ないのは遺憾の極みである。

1CMn なる試料はこの侵され易い MnO ですらも珪酸鹽として存在するためにかくも多量に残るのであるから、この際 MnO よりも安定な FeO は侵されたために低く出たのであるとは考へ得られない。試料 1CMn に於ては非金屬介在物としての FeO の含有量が元來少かつた。即ちかくの如き緩和された脱酸作用を受けた鋼に於ても、異相としての FeO の出現は極めて少いと考へられる。

又試料 E0M なる純粹な電解鐵を熔解せる試料に於ては全酸素量 0.057% の内 0.03% が定量されたに過ぎず、約 50% の酸素が失はれて居る。同様の實驗は既に O. Meyer¹²⁾ も行ひ真空熔融法に依る酸素量 0.188% の電解鐵に就き 0.1% 前後の酸素量を得て居る。かくの如く低い酸素の量は鹽素法に依る非金屬介在物の定量が不可能であるかの如き印象を與へるのであるが、問題は酸化物の粒子の大きさである。著者が定量の對象とするのは異相とし

て存在する酸化鐵であつて鋼が凝固する以前に析出し又は凝集に依つて或る程度成長した酸化鐵の粒子は鹽素法に依つて定量されるが、固體の鐵中に固溶した酸素或は凝固後溶解度の減少に依つて析出したと考へられる如き酸化鐵の微粒子は鹽素ガスに依つて侵され、定量不可能であると考へられる。純鐵に對する酸化鐵の溶解度は未だ確定されて居ないが純鐵は相當量の FeO を固溶し得ることを考へるならばこの程度の真空熔融法に依る全酸素量と鹽素法に依つて捉へられた酸化鐵中の酸素量との差は當然生すべき筈である。電解鐵に就て鹽素法に依る酸素定量値が低いことよりして、鋼中の FeO が鹽素法に依つて定量不可能なりとする結論を與へる前に、普通鋼材中にかくの如き FeO が存在するや否やを考察すべきである。而して X. 第 5 表に於て真空熔融法に依る全酸素量と鹽素法の結果とが良く一致することよりして、普通の脱酸法にて熔解、製煉された鋼材中の酸素は全部鹽素法に依つて定量し得る處の非金屬介在物として存在すると云ふ見解を著者は持するものである。

試料 1CO は製鋼原料たる洗滌鋼を再熔解しその儘凝固せしめた試料で酸素の絶対量は少いが 50% FeO を含む珪酸鹽も亦鹽素法に依つて定量が可能なることを示して居る。

從つて鹽素法を適用し得る限界は鋼材が珪素を含まず、非金屬介在物として純 MnO が含まれて居るやうな場合は適用出來ないが、少量の珪素が存在し介在物が珪酸鹽の形になつて存在すれば定量可能である。而して屑鐵を原料とする電氣爐製鋼に於ては大抵 0.05% 程度の珪素は含有されて居り、從つて MnO は大部分珪酸鹽として含有されて居ると考へられるから、鹽素法は電氣爐製鋼作業の脱酸過程を研究對象とする場合に於ては充分實用性を有すると考へられる。

XII. 結論並に他の研究者 に依る分析値の批判

圖 X. 及び XI. の實驗結果より次の如く結論することが出来る。

鎮靜鋼より分離した非金屬介在物は 5% 鹽酸及び 5% 炭酸ソーダで洗滌しても溶解する危険は無い。この處理に依つて溶解される如き酸化物は鹽素處理後の残渣を温水で抽出するときに既に一部溶解する。

又鎮靜されない鋼の場合には從來行はれて居るやうに鹽

素処理後の残渣を温水で抽出したのでは既に MnO 及び FeO の一部は溶解する危険が有るから、枸橼酸ソーダを加へた液を用ひるがよい。然るときは枸橼酸ソーダは鐵と不溶解の鹽を作り、鐵の加水分解に依る $Fe(OH)_3$ の生成を防ぐと同時にその緩衝作用に依つて、液が酸性となることを防ぐため、純 FeO 及び MnO の溶解を避けることが出来る。従來外國で行はれた温水中に残渣を抽出後、濾過し温水のみにて洗滌する方法は一方に於て $FeCl_3$ 及び $SiCl_4$ の加水分解に依り FeO 及び SiO_2 量の増加を來すのみならず、他方 MnO を溶解せしめるため極めて不完全なる方法である。

従來の研究者達は個々の酸化物に對する研究は詳細に行つたが、鋼中の他の金屬成分に基く不純物の影響を全く考慮に入れなかつたのであるが、筆者は鋼中の合金元素の鹽素處理に依つて生じた他の鹽化物が非金属介在物中に混入する過程を考察し、これ等の不純物の除去法を分析操作中に加へた次第である。

上記の如く著者は鹽素處理後の残渣を温水のみにて洗滌する方法は不完全であると云ふ結論を得たのであるが、諸外國の文獻にはこの方法にて満足なる結果を得たと云ふ報告が多い。即ち Wasmuht⁹⁾ (原本 841 頁, 第 18, 19 表) は上記の如く各種の酸化物の鹽素ガスに對する安定度を詳細に研究したる後、8 種の鋼試料を 350° にて鹽素ガスと反應せしめたる後の残渣を温水にて洗滌した場合の分析結果を擧げて居るが、分析から得られた全酸素量は $0.05 \sim 0.30\%$ O_2 である。Colbeck¹⁴⁾ (原本 265 頁, 第 4 表) も同様の方法に依つて 6 種の炭素鋼に就て分析を行つたが何れも酸素量 $0.04 \sim 0.07\%$ を得て居る。遺憾ながら真空熔融法に依る全酸素量との比較が行はれて居ないのであるが、かくの如き酸素量の高い鋼の場合には加水分解に依つて生じた FeO 及び SiO_2 に基く酸素量の増加は全酸素量に比して僅かであつて分析値に對して著しい影響を與へない。併しながらかくの如き高酸素量の鋼は實用鋼には無く、全酸素量 0.01% 前後の鋼に就て鹽素法と真空熔融法と双方の全酸素量が一致することが望ましいのである。

その後 Colbeck¹⁶⁾ (原本 208 頁, 第 54~58 表) は真空熔融法及び沃度法と鹽素法との比較値を報告し 3 者共に良き一致を與へて居るが、これは酸素量 $0.010 \sim 0.015\%$ の間の鋼の場合に多く、酸素量が 0.01% 以下の場合には、次表¹⁵⁾ (原本 131 頁, 第 18 表) に一例を擧げる如く鹽素法は真空熔融法に比して遙かに高い酸素量を

與へて居る。これは恐らく筆者が試料 3CE に於て認めたと同様に加水分解に依つて生じた珪酸ゲル及び $Fe(OH)_3$ が残渣の量を増すと云ふ現象を無視した爲めと考へる。

Colbeck の得た鹽素法と沃度法及び真空熔融法との比較

試料			O_2		
C%	Si%	Mn%	真空熔融法	沃度法	鹽素法
0.16	0.28	0.71	0.013	0.021	0.019
0.12	0.26	0.61	0.0036	0.008	0.0126
0.44	0.21	0.56	0.012	0.018	0.018

最近の報告に依ると Colbeck¹⁷⁾ (原本 48 頁, 第 20 表) は鹽素法に依つて真空熔融法と非常に良く一致した結果を得て居る。この點から考へると Colbeck の場合に於ては小舟上に殘存した鹽化物の加水分解に依つて残渣量が増す危険が著者が経験したよりも遙かに少いやうに想像される。これに就ては次の 2 原因が考へられる。1) Colbeck の使用した鹽素ガスは真空蒸溜に依つて純化されたものであるから著者が使用した鹽素ガスよりも遙かに純度が高く、そのために鹽素處理後鹽化物が完全に昇華して小舟上及び炭素中に殆ど殘らなかつたか、又は 2) 生じた鹽化物は甚だしく吸濕性であるから、反應管より取り出す際、直ちに空氣中の濕氣を吸ひ濕潤となり、反應管より温水中に移すまでの間に溶解し難い加水分解生成物を生じたかの何れかである。

何れにしても 5% 鹽酸で残渣を洗滌する方法はしばらく置いて、残渣を 5% 枸橼酸ソーダ溶液で抽出し、 5% 炭酸ソーダ溶液にて洗滌する方法には何等非金属介在物を溶解せしめる操作を含まないから、著者が提唱するこの方法は推奨さるべき方法であると確信する。

最近木下、原兩氏*が筆者が提出した洗滌法に依ると真空熔融法及び鹽素法の結果が良き一致を示したと報告されたのは筆者の甚だ欣快とする處である。

XIII. 非金属介在物の形態に關する觀察

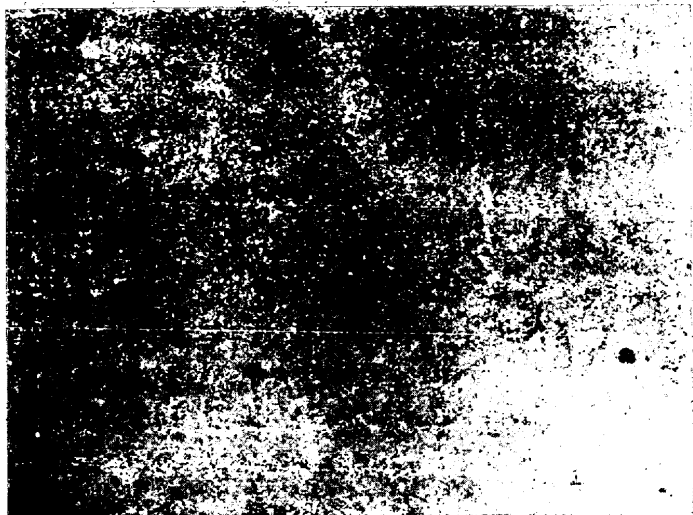
分析に使用した試料はこれを研磨し非金属介在物の形態に就て調べた。

寫眞 I 及び II は電解鐵を再溶解した試料 EOM の鑄造の儘の研磨面の顯微鏡寫眞である。純粹なる酸化鐵介在物は灰白色を呈して居る。寫眞 II は寫眞 I を擴大したもので酸化物中白色部は Fe で灰白部は FeO であり、黑色部は熔融時均一に溶け込んで居た SiO_2 が凝固に際し

* 前。出

6

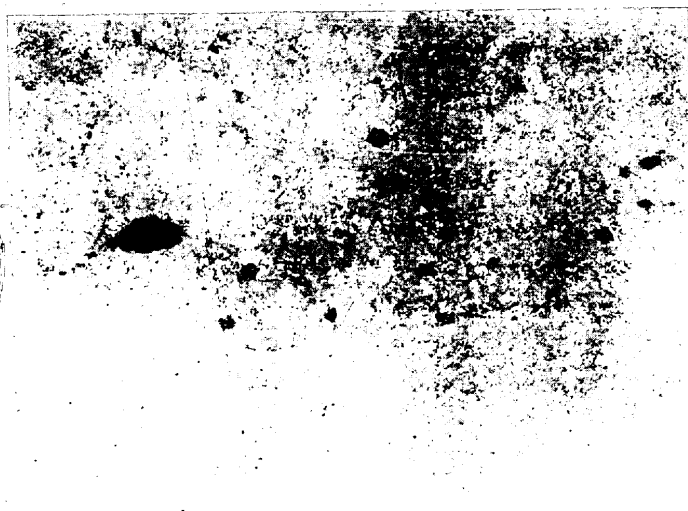
6



I E0M (研磨面) × 100



II E0M (研磨面) × 500



III E1M (研磨面) × 500



IV E5M (研磨面) × 500

6



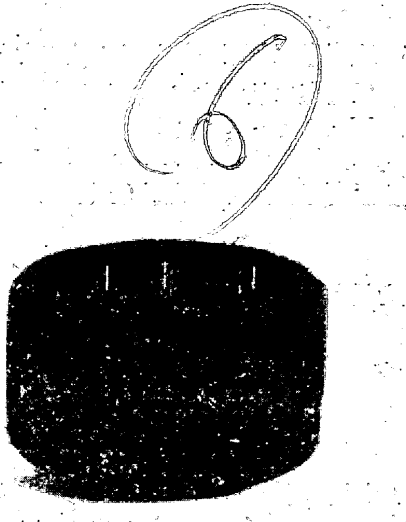
V 1CO (研磨面) × 100



VI 1CO (研磨面) × 500

6

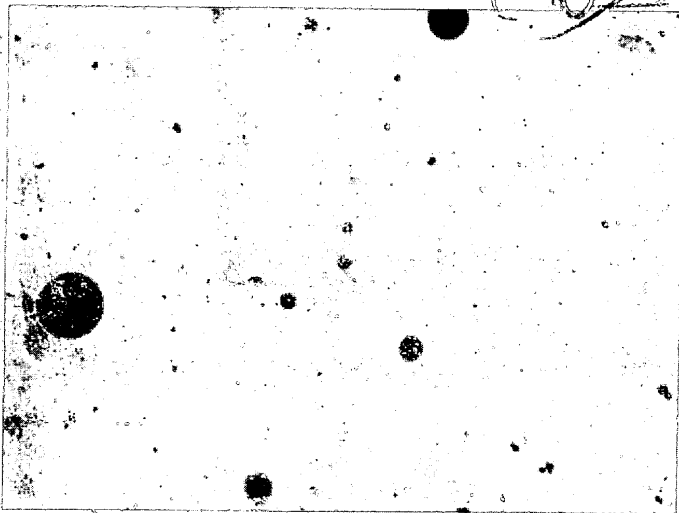
6



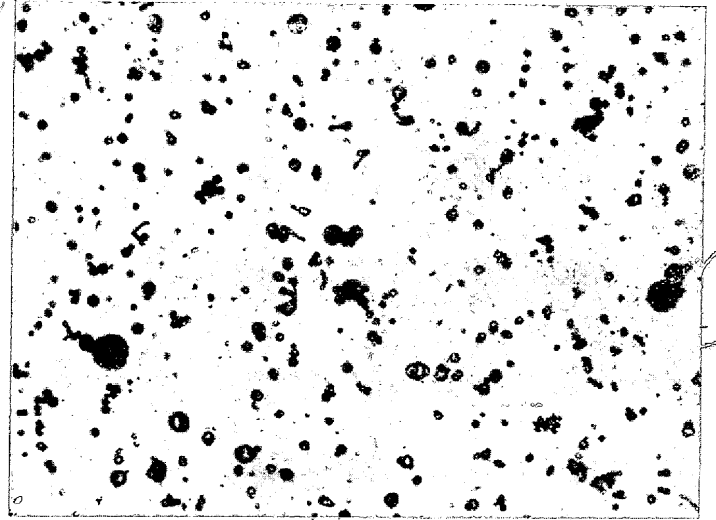
VII 1CE 質物大



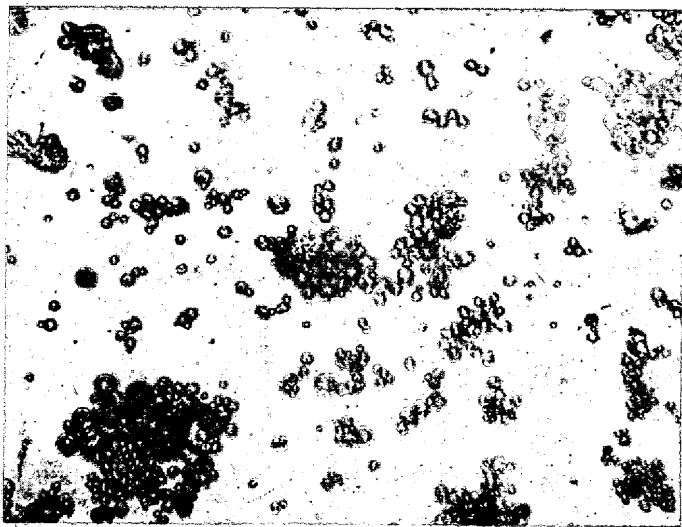
VIII 1CE (研磨面) × 500



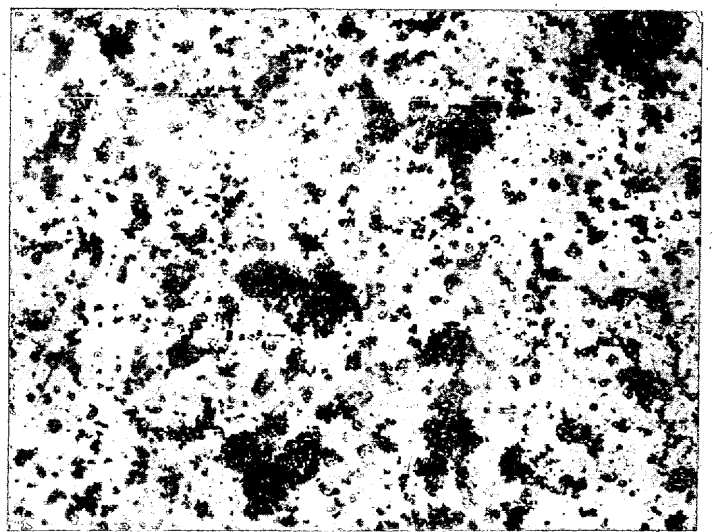
IX 1CMn (研磨面) × 500



X 1CMn (温硝酸抽出残渣) × 200



XI 1CSi (温硝酸抽出残渣) × 500



XII 1CAI (温硝酸抽出残渣) × 200

Fayalite $2FeO \cdot SiO_2$ となり、これが FeO と共晶となりて初晶 (FeO) の間に析出したもので、その黒色が Fayalite である。

寫眞 III は試料 E1M を約 1/5 に鍛造した試料である。左端に見える最も大なる介在物中には第一次に析出した白色の FeO と第二次に析出した黒色の FeO と Fayalite との共晶を識別することが出来る。寫眞 IV は試料 E5M であつて純粹なる MnO であるが、これは XI-5 に記した如く鹽素法に依つて定量出来なかつたものである。寫眞 V 及び VI は試料 1CO である。50% FeO , 50% SiO_2 よりなる介在物でガラス状となり、黒色で光澤を持つて居る。

寫眞 VII は試料 1CE で徑 4.5mm の丸棒に壓延されたもの、一端のみを硝酸に依つて溶解し去つたもので、肉眼にて白色の針金の如く伸びた介在物を見ることが出来る。これは第5表に明かなる如く純粹なる珪酸であるが、純粹なる珪酸もそれが結晶構造を取る機會なくガラス状に凝固する際は壓延に依つて伸びることが明かに知られる。この試料の研磨面にては寫眞 VIII に見るやうな巨大なる介在物が認められる。

寫眞 IX は試料 1CMn の鑄造状態に於ける研磨面である。一般に知られて居る如く珪酸マンガンは熔鋼内にて液状をなし凝集に依つて大なる球状の介在物に生長する。この珪酸マンガンも亦ガラス状であつて研磨面は光澤を有して居る。この試料に於ても鍛伸後鹽素處理を行ふときは寫眞 VII と同様な白色針金状の介在物が残渣中に認められる。一般にこの試料(寫眞 X)のみならず試料 1CSi(寫眞 XI)の如く純粹なる SiO_2 を主成分とする非金屬介在物も亦温硝酸にて抽出後の残渣は球状を取るものが多い。試料 3CAI の如く非金屬介在物が Al_2O_3 を主成分とする場合に於ては(寫眞 XII)温硝酸抽出後の介在物の大部分は微細なる無定形をなすが球状をなすものも可なり多數に見受けられる。

かくの如く 8 坩 高周波爐にて熔解後直接金型に注入するため耐火剤等外部より非金屬介在物が混入する機會は無く介在物の全部は脱酸劑(マンガン、シリコン、アルミニウム)の添加に依つて生じた酸化物又は珪酸鹽の析出したものであつて、装入原料より介入した非金屬介在物がそのまゝの形状で最後まで残る場合は認められなかつた。

XIV. 總 括

1. 鹽素ガスの含有する不純物の非金屬介在物定量に及ぼす影響に就て検討し、鹽素ガス中の酸素は $900 \sim 1,000^\circ$ に加熱された木炭上を通じて CO として除去するのみにて充分なることを確めた。

2. 鋼に鹽素ガスを通ずる際に於ける鋼中の各成分の作用に就て研究し鹽素處理の温度として 350° を選ぶならば鋼中の非金屬介在物を他の成分より分離定量し得ると云ふ

Wasmuht の研究結果の正しきことを知つた。

3. 鋼の鹽素處理の際に起り得る酸化物と他の元素との間に起る化學反應に就て述べ、これ等の反應は寧ろ既に熔鋼中に於て起るべきことを論じた。

4. 従來行はれて居た如く鹽素處理後の小舟上の残渣を温水のみで洗滌する際は $FeCl_3$ 及び $SiCl_4$ の加水分解に依つて生ずる $Fe(OH)_3$ 及び珪酸ゲルが残渣中に混入し、全残渣量を増加せしめるを以て、これ等の除去法を分析操作中に加へた。即ち遊離の FeO 及び MnO を含む鋼に於ては鹽素處理後の残渣を pH7 の 5% 枸橼酸ソーダ溶液で抽出し、これを濾過し次の順序で洗滌する。—温水、温 5% 炭酸ソーダ、温水、但鎮靜鋼に於ては、残渣を温水中に抽出後次の順序で洗滌するのみで充分である。温水、温 5% 鹽酸、温水、温 5% 炭酸ソーダ、温水、温 5% 鹽酸、温水。

5. FeO は鹽素ガスに對して比較的安定であるが、遊離の MnO は完全に鹽素ガスに依つて侵される。併し MnO もこれが珪酸鹽の形で存するならば充分定量可能である。

6. 上記の方法に依る鹽素法と真空熔融法及び温硝酸法とを比較した結果、鹽素法と真空熔融法とは完全なる一致を見たが、温硝酸法は非金屬介在物が主として Al_2O_3 のみからなる場合は完全であるが 50% 以上の FeO 或は MnO を含む珪酸鹽の過半は溶解し去られると云ふ結論を得た。

本研究は村上武次郎博士の御指導の下に爲されたもので御懇篤なる御指導を賜つた同先生に厚く御禮申上ます。研究試料の熔解及び真空熔融法に依る全酸素量の定量は矢島忠和氏の手を煩したものであり、又同氏の絶えざる激励と御援助に對し深く感謝する次第である。この實驗は専ら土産田伊三郎君に依つて爲されたもので同君の熱心なる努力は著者の感謝に耐へざる處である。

文 獻

- 1) Dickenson; J. I. S. I. **113** (1 26) 177
- 2) Herty; Carnegie Inst. Min. Met. Invest., Bull. **37**
- 3) 小林佐三郎; 鐵と鋼 **18** (昭 7) 1375
鐵と鋼 **25** (昭 14) 1074
- 4) Treje, Benedicks; J. I. S. I. **128** (1933-I) 205
- 5) Scott; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed; **4** (19 2) 121
- 6) Klinger, Koch; Arch. Eisenhüttenw. **11** (1938) 569
- 7) Rooney, Stevenson, Raine 等; J. I. S. I. **131** (1935-I) 249; I. & S. I. 6th Report on Steel Ingots, (1935) 50; 7th Report (1937) 109; 8th Report (1939) 140
- 8) Bardenheuer, Dickens; Mitt. K. W.-Inst. **9** (1927) 195
- 9) Wasmuht, Oberhoffer; Arch. Eisenhüttenw. **2** (1929) 829
- 10) Wasmuht; Arch. Eisenhüttenw. **4** (1930) 155
- 11) Mauer; Arch. Eisenhüttenw. **6** (1932) 39
- 12) Oskar Meyer; Arch. Eisenhüttenw. **6** (1932) 193
- 13) Klinger, Fucke; Arch. Eisenhüttenw. **7** (1933) 615
- 14) Colbeck, Craven, Murray; J. I. S. I. **134** (1936-II) 251
- 15) do; I. & S. I. 7th Report on Steel Ingots (1937) 124
- 16) do; I. & S. I. 8th Report. (1939) 109
- 17) do; I. & S. I. 3rd Report of Oxygen Subcommittee on Steel Ingots. Advance copy (1941, May) 38
- 18) 矢島忠和; 鐵と鋼 **24** (昭 13) 947