

## 鹽素法に依る鋼中の非金属介在物の定量法に就て

## (II) 含クロム合金鋼

(日本鐵鋼協會第26回講演大會講演 昭. 16. 10. 東京)

森 脇 和 男\*

ON THE DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS  
IN STEELS BY THE CHLORINE METHOD.

(2 Report: ALLOY STEELS CONTAINING CHROMIUM.

Kazuo Moriwaki

**SYNOPSIS:**— When steels containing chromium are treated with chlorine gas at elevated temperature, anhydrous chromic chloride is formed; which is not wholly volatilized and insoluble in water. Hence the chlorine method in determination of non-metallic inclusions in steels containing chromium has not been applied hitherto. Wasmuht reported that the insoluble chloride is removed away by washing the residues with a warm diluted solution of stannous chloride. According to the present experiment, however, the anhydrous chromic chloride is not dissolved completely by such a procedure and it is necessary to use a fairly concentrated solution of chromous ions.

A satisfactory method, therefore, was proposed by the present writer; that is, the residue after chlorination is treated with a concentrated chromous chloride solution prepared by the following method. 5g  $K_2Cr_2O_7$  was dissolved in 100cc  $HCl$  (1:1), and reduced to chromic state with alcohol and then reduced to chromous state with 5g zinc in nitrogen atmosphere. Considerable amount of  $HCl$  used are consumed in arising  $KCl$ ,  $CrCl_2$  and  $ZnCl_2$ , and the resulting concentration of  $HCl$  is less than 5%, so that the non-metallic inclusions are not dissolved away.

The aforementioned modified chlorine method was applied to various engineering alloy steels containing chromium, such as 1% chromium steels, nickel-chromium steels, chromium-molybdenum steels, high carbon chromium steels, nitriding steels and stainless steels, and satisfactory results were obtained. The total oxygen content determined by the chlorine method well coincides with that of vacuum fusion method.

## 目 次

- I. 緒 言
- II. クロム鋼が含有する各成分に対する鹽素ガスの作用に就て
- III. 無水鹽化クロムの溶解法
- VI. 残渣中の各成分の分離定量法
- V. 各種の含クロム鋼中の非金属介在物定量結果
  1. 1% クロム鋼
  2. ニッケル・クロム鋼
  3. クロム・モリブデン鋼
  4. 高炭素クロム鋼
  5. 窒化鋼
  6. 13% クロム不銹鋼
- VI. 製鋼過程に於ける非金属介在物の變遷に就て
- VII. 總 括

## I. 緒 言

鋼中の非金属介在物は種々の鋼材の缺陷の原因となるのでこれを正確に分離定量することは緊要なる事柄であつて現今この定量法は冶金學界に於ける重要な研究題目の一つになつて居ることは前報<sup>1)</sup>に於て述べた處である。炭素鋼中の非金属介在物は或は沃度法或は電解法等現在略完全

なる定量法があつて、これ等の定量法は炭素鋼を對稱とする限り將來更に發展完成さるべき可能性を有するのであるが、クロム鋼の場合にはクロムの炭化物が甚だ安定である爲、現在の處酸化物を侵すことなくして炭化クロムのみを分解せしめる方法は存在しない。従つて炭素鋼に應用される方法では含クロム鋼中の非金属介在物を定量することは出来ない。然るに非金属介在物が鋼材に對して特に惡影響を及ぼすのは航空機用鋼、曲軸鋼或は軸受鋼等の高級特殊鋼の場合であつて、これ等の特殊鋼中にはクロムが含まれないものは殆ど無いのであるから、クロムを含む特殊鋼中の非金属介在物を定量することは最も緊要なる事項である。著者は鹽素ガスの炭化物に對する分解能力の大なることに着目し鹽素法の研究に着手し、先きに炭素鋼に就て從來の方法を改良し、又鹽素法の適用され得る範圍即ち鋼中に存在する各種の酸化物の鹽素ガスに對する安定度を確めたのであるが、こゝに含クロム鋼に就ても満足なる非金属介在物定量法を決定したので今回はこれに就て報告する。

\* 日本特殊鋼株式會社

## II クロム鋼が含有する各成分に 對する鹽素ガス作用に就て

鹽素法に依つてクロム鋼中の非金属介在物定量方法を研究するに際し、先づ第一にクロム鋼を鹽素氣流中にて加熱するとき、この鋼が含有する各種の成分が如何なる化學反應を示すかを確める必要が有る。これに就て Wasmuht<sup>2)</sup> はクロム、酸化クロム及び炭化クロムの鹽素に對する作用に就て研究し第1圖に示す結果を得た。

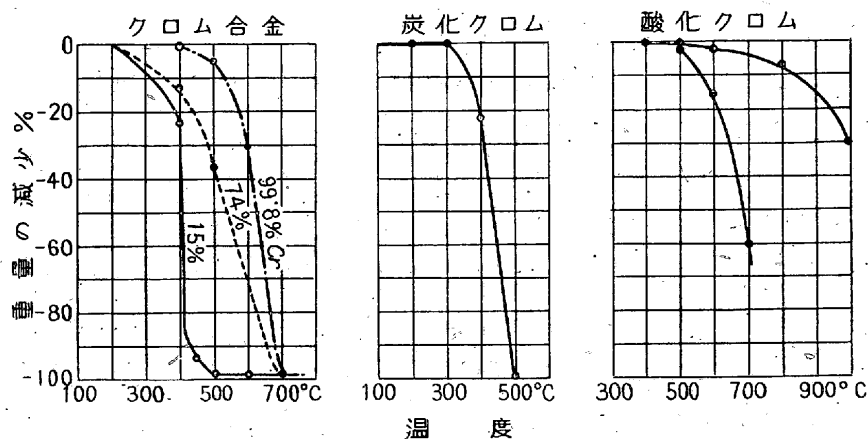


表1圖 (Wasmuht)

即ち金屬クロム及び74% Crのクロム鐵は完全に鹽化物に變化するためには700°Cを要するのであるが、クロム量15%以下の場合に於ては500°Cにて完全にCrを鹽化物に變化することが出来る。次に炭化クロムは500°Cにて完全に分解する。又酸化クロムは其が單獨に存在する場合にも炭素と混合せる場合にも500°Cまでは安定であるが、其以上の溫度に於ては單獨に存在する場合には徐々に、炭素と共存する場合には急激に分解減少することを明かにした。

他方第1報に記した如く500°CにてはSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は安定であり、又鐵或はマンガンの珪酸鹽も極めて少しく

分解されるに過ぎないから、遊離せるFeO或はMnOが分解されることを許容すれば、15%以下のクロム鋼は500°Cにて鹽素處理を行ふことに依つて鋼中の非金属介在物を分離定量することが可能であると云ふ結論を與へた。

著者は更に酸化物の鹽素ガスに對する安定度を確めるために次の實驗を行つた。試料としては次に記する二種の酸性鋼滓を使用した。鋼滓Iの組成はSiO<sub>2</sub> 45.2%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.37%, FeO 19.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.48%, MnO 27.1%及び其他の酸化物(CaO, MgO等) 1.25%であり、鋼滓IIの組成はSiO<sub>2</sub> 52.9%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.34%, FeO 9.12%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.14%, MnO 28.5%及び其他の酸化物 1.9%である。かくの如き鋼滓を選んだのは研究者が入手し得る酸化物の内、これ等が最も鋼中の非金属介在物に近き組成を有し、又化學的性質も近似すと考へられるからである。これ等の鋼滓を粉碎し、200メツシの篩にてふるひ、之に單獨又は0.5gの炭素を混合し500°Cにて5h鹽素ガス作用せしめたる後各々の減量を求めた。第1表はその結果を示す。

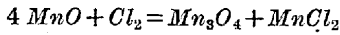
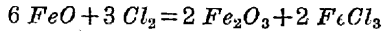
本表より明かなる如く鹽素處理後の五種酸化物の和の收量は單獨にて鹽素ガス作用せしめたる際は鋼滓Iに於て96.3%、鋼滓IIに於て97.5%であり、炭素と混合せる場合も鋼滓IIに於て97.7%であつて、此等の酸化物は殆ど鹽素ガスに依つて侵されないと云ふことが出来る。又炭素を混合しても酸化物の鹽化物に變化する上に少しも促進せられることが無い。却つて酸化物と鹽素ガスとの接觸を妨げ酸化物の鹽化物化を遅くする傾向すら認められる。

ここに注意すべきはFeO及びMnOの分析法であつて表に示した數値は鹽素處理後定量されたFe及びMn量よりこれ等が全部FeO或はMnOとして殘渣中に存在す

第1表 鋼滓の鹽素ガスに對する安定度

試料	摘要	全重量 g	SiO <sub>2</sub> g	FeO g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	MnO g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	五種酸化物の和	
								g	%
鋼滓I 單獨にて 500°	鹽素處理前	0.1017	0.0460	0.0199	0.0034	0.0276	0.035	0.1004	96.3
	鹽素處理後							0.063	
鋼滓II 單獨にて 500°	鹽素處理前	0.1014	0.0536	0.0093	0.0024	0.0290	0.0052	0.0995	97.5
	鹽素處理後							0.0972	
鋼滓II 0.5g炭素と混合 500°	鹽素處理前	0.1145	0.0606	0.0105	0.0027	0.0328	0.0059	0.1125	97.7
	鹽素處理後							0.1099	

るものと假定して計算したものである。然るに若し第1報<sup>1)</sup>に述べた如くこれ等の亞酸化物が鹽素處理の際



なる反應に依つて酸素を失ふことなく完全に  $Fe_2O_3$  及び  $Mn_2O_4$  になつたと假定して  $FeO$  量及び  $MnO$  量を計算するならば鋼滓 II に於ては

$$FeO = 0.0091 \times \frac{3}{2} = 0.0136 g$$

$$MnO = 0.0279 \times \frac{4}{3} = 0.0385 g$$

となり、前者に於て 146%、後者に於て 133% と其の差が正に出る。かくの如く差が正に出るのは珪酸鹽中の  $FeO$  及び  $MnO$  等の一部分のみが鹽素處理に依つて酸化せられることに基くものである。この事實は鋼の含有する非金属介在物の組成が低珪酸鹽よりなる場合には注意すべき事柄である。

以上の實驗は粉狀酸化物に対する鹽素ガスの作用であつて、これより非金属介在物として鋼中に存在する酸化物が 500°C に於て鹽素ガスに對して安定なるや否やの決定的結論を與へることは出来ない。因つて著者は更に次の試料を用ひて實驗を行つた。用ひた試料は 3 CMn なる炭素鋼である。この試料の含有する非金属介在物は  $MnO$  50%、 $SiO_2$  50% よりなる珪酸鹽であつて、前報に於て詳記せる如く  $MnO$  に富む珪酸鹽は甚だ鹽素ガスに對して不安定であり、又溫硝酸法に依ればその  $\frac{3}{4}$  が溶解されるのである。

この試料を用ひて 500°C にて鹽素處理を行ひ又更に  $Cr^{++}$  溶液處理を行ひ此等の結果を 350°C に於ける鹽素法及び溫硝酸法に依る實驗結果と比較した。第 2 表はその結果を示す。茲に  $Cr^{++}$  溶液處理を行つた理由は次節に述べる如くクロム鋼に於ける非金属介在物の定量には無水  $CrCl_3$  を溶解するために特殊の二價のクロムイオンを含む酸性溶液を

第 2 表 試料 3 CE C 0.31%, Si 0.08%,  
Mn 0.53%,  $O_2$  (眞空熔融法) 0.0125%

實驗 番號	實 驗 條 件	$SiO_2$ %	$FeO$ %	$MnO$ %	$Al_2O_3$ %	全酸化 物 %	$O_2$ %
021	鹽素法 350° 5% 鹽酸洗滌	0.0130	0.0022	0.0154	0.0014	0.0320	0.0116
022	" " " "	0.0135	0.0018	0.0155	0.0009	0.0317	0.0115
023	" 500° " "	0.0122	0.0031	0.0142	0.0010	0.0301	0.0109
024	" " $Cr^{++}$ 溶液處理	0.0136	0.0023	0.0160	0.0024	0.0343	0.0125
025	溫 硝 酸 法	0.0032	0.0001	0.0037	0.0002	0.0072	0.0026
026	" " "	0.0029	0.0001	0.0039	0	0.0069	0.0025

使用したので 500°C にて鹽素處理後の殘渣にクロム鋼の場合と同様な殘渣洗滌法を施して  $Cr^{++}$  溶液處理の影響を知るためである。

本表より明かなる如く鹽素處理の溫度を 500°C に上昇せしめても (實驗 023 及び 024) 350°C にて鹽素處理した場合 (實驗 021 及び 022) と其の殘渣量に變化なく、其より計算せる酸素量も眞空熔融法の結果と完全に一致した。然るに同一の試料を溫硝酸法に依て處理するときは實驗 025 及び 026 に示す如く、非金属介在物の大部分が溶解し去られ、約  $\frac{1}{4}$  の酸素量を與へるに過ぎない。従つて鹽素處理の溫度を 500°C としても鹽素法は遙かに溫硝酸法に勝るものであると云ふことが出来る。斯くの如く最も不安定なる  $MnO$  を多量に含む低珪酸鹽すらも 500°C に於て鹽素ガスに對して安定であるから、他の  $SiO_2$  又は  $Al_2O_3$  に富む鋼中の非金属介在物は一層安定であると推定し得る。

一方前報に於て著者が證明せる如く強度に脱酸せられたる工業用鋼には遊離狀の  $FeO$  及び  $MnO$  の存在は認められないのであるから、 $Cr$  鋼は 500°C に於て鹽素處理を行つても非金属介在物が侵されることなく完全に定量し得ると結論することが出来る。

### III. 無水鹽化クロムの溶解法

クロム鋼を鹽素にて處理するときは無水の  $CrCl_3$  を生ずる。これは紫色鱗片狀で 500°C にては完全に昇華せず大部分が小舟の上に残存する。従つて何等かの方法に依つてこの無水  $CrCl_3$  を酸化物殘渣から分離することが必要である。然るに文献に依れば無水  $CrCl_3$  は水及び稀酸は勿論熱濃鹽酸、熱濃硫酸又は王水にも不溶解であるが唯 2 價のクロムイオン  $Cr^{++}$  の存在に於ては極めて容易に冷水に溶解する。而もこの溶解反應は  $Cr^{++}$  イオンの存在に於て接觸的に溶解するのであるから  $Cr^{++}$  イオンは 0.00001%  $CrCl_2$  の如き極めて微量の存在にて充分であり、且これを 2 價の形にて前以て溶液内に加へても、又は錫或は亞鉛等の還元劑を溶液の中に加へて生成せしめても良いと記載されて居る。

従つて Wasmuth<sup>2)</sup> 及び Colbeck<sup>3)</sup> は鹽素處理後の殘渣を濾紙の上から  $SnCl_2$  を含む温水にて洗滌し、殘存する無水  $CrCl_3$  を除いたと報告して居る。その結果は第 3 表及び第 4 表の如くであつて、著者が第 1 報にて論じた如く殘渣を稀鹽酸及び炭酸ソーダにて處理してないので  $SiO_2$  及び  $FeO$  が多量に定量され、且後に述べる如く  $SnCl_2$  溶液に

ては無水  $CrCl_3$  を完全に除くことは出来ないのでは之が誤つて  $Cr_2O_3$  として定量され多量の  $Cr_2O_3$  量の存在が報告されて居るのである。

第3表 (Wasmuht<sup>2)</sup> 原報 159 頁)

鋼種		$SiO_2$	$Al_2O_3$
球軸受鋼(スウェーデン製) Cr 15%, C 1.0%	A	0.082	0.025
	B	0.002	0.065
	C	0.040	0.105
球軸受鋼(英國製)	I	0.031	0.072
	II	0.143	0.088

第4表 (Colbeck<sup>3)</sup> 原報 268 頁 第5表)

鋼種	全介在物 %	$SiO_2$ %	$Al_2O_3$ %	$FeO$ %	$Cr_2O_3$ %	$O_2$ %
Cr 6%, Mo 0.3%	0.113	0.036	0.048	0.0018	0.027	0.0507
Cr 12~14%	0.207	0.082	0.024	0.030	0.060	0.0807
Cr 18%, Ni 8%	0.060	0.032	0.023	0.0077	0.0015	0.0296

Wasmuht の場合に於て優秀なる瑞典製軸受鋼に 0.1% 程度の多量の非金属介在物が存在する筈は無いのである。

又 Colbeck の場合真空熔融法に依る全酸素量の定量結果がないので研究者自身はその誤りに氣附かなかつたであらうが、實用鋼中に 0.08% の酸素を含むものは絶対に無く彼が行つた定量法の不正確なることが知られる。事實上 Colbeck はその後鹽素法に依る結果と真空熔融法に依る結果とを比較せる數多くの論文を發表せるが、全くクロム鋼に觸れて居ないのは恐らく彼自身其の誤りに氣附いたためであらう。

鹽素法に依るクロム鋼中の非金属介在物の定量に関する報告は上記の二論文の他には無く、本邦に於ても鹽素法に就て研究された方は多いが、何れも無水  $CrCl_3$  の除去が困難なるために中止されたやうであり現在まで鹽素法に依るクロム鋼中の非金属介在物の定量は未だ成功されて居ないのである。最近木下・原兩氏<sup>4)</sup> が NiCr 鋼を 300°C に於て鹽素にて處理し殘渣中に Cr の存在を認めなかつたと報告されて居るが之は何かの誤りであらう。

著者も最初に NiCr 鋼 NCE に就て酸素を定量し真空熔融法に依つて 0.0040% を得、又後述する著者の改良法に依つて全殘渣量 0.0098%, 全酸素量 0.0041% なる結果を得たが、同一の NiCr 鋼に就て Wasmuht が爲したと同様に鹽素處理後の殘渣を  $SnCl_2$  を含む水溶液のみにて洗滌せる處全殘渣量 0.20%~0.15% の不當に高い結果を得、且其中には明かに未溶解の無水  $CrCl_3$  の存在が認められた。

依つて著者は酸化物を侵すことなくして無水  $CrCl_3$  のみを除去する方法に就て研究した結果次の如き事實を知つた。即ち無水  $CrCl_3$  を完全に溶解せしめるためには文獻にある如く微量の  $Cr^{++}$  イオンを含む溶液にては不充分であ

つて、 $Cr^{++}$  イオンの濃度は相當高きを要し、且多量の無水  $CrCl_3$  を溶解せしめるためには其に相當して多量の  $Cr^{++}$  イオンを要することを知つた。

$Cr^{++}$  イオンの製法及び  $Cr^{++}$  イオン溶液の鹽素處理後の殘渣への添加法に就ては次の如き種々の方法を行ひ比較検討した。

(イ) 鹽素處理後の殘渣を 200 cc 三角フラスコに取り、これに豫め重クロム酸カリ 5 g を 5% 鹽酸 100 cc に溶解した後アルコールを加へて煮沸し生成せる  $CrCl_3$  の酸性溶液を加へ、次に還元劑として亞鉛を加へて加熱した。これに依ると無水  $CrCl_3$  は完全に溶解するが亞鉛の還元力が強に過ぎるため殘渣に附着せる鹽化鐵に基く鐵イオン等が還元され金屬鐵等が殘渣に混入するので以後の分析が不可能になる。

(ロ) (イ)の場合に於ける亞鉛の代りに錫を用ひる時は無水  $CrCl_3$  の溶解に稍々時間を要するが、溶解は完全に行はれ、且鐵等の析出も起らない。従つて殘渣中に未反應の錫及び加水分解に依る鹽基性鹽化錫の沈澱が混入する不便を忍べば、其の後の殘渣の分析を遂行することが出来る。猶還元劑として  $SnCl_2$  の使用は還元力弱く且加水分解に依つて多量の鹽基性鹽化錫を生じ操作困難である。其の他亞鉛アマルガムの使用も還元力充分でない。

(ハ) 以上の如く殘渣を含む溶液内にて  $Cr^{++}$  イオンを生成する方法は種々の不便が有るので豫め  $Cr^{++}$  イオン溶液を作り、これを殘渣を含む溶液内に加へることが最も好都合なるを知つた。因つて次の方法が最適當である。

10% 鹽酸溶液 100 cc に 5 g の重クロム酸カリの結晶を加へて溶解せしめ、アルコールを加へて加熱し三價のクロムに還元した後、空氣中の酸素に依る酸化を防ぐため窒素の氣流中に於て 5 g の小粒狀亞鉛を加へ僅かに加熱して濃綠色の  $Cr^{++}$  溶液が青色澄明の  $Cr^{++}$  溶液となるまで還元する。一方鹽素處理後の殘渣は 2% 鹽酸 100 cc にて 300 cc 三角フラスコに移し、約 80° に加熱し、この中に先に造つた  $Cr^{++}$  溶液を窒素の氣流中にて濾過しながら加へる。然るときは紫色の無水  $CrCl_3$  は瞬間的に溶解するのが認められるが更に 10 mn 放置して後濾過する。以下炭素鋼の場合と同様に次の順序にて洗滌する。温 5% 鹽酸、温水、温 5% 炭酸ソーダ、温水、温 5% 鹽酸、温水。

この際使用する 10% 鹽酸 100 cc は大部分  $KCl$ ,  $CrCl_3$ ,  $ZnCl_2$  等の生成に使用されるので殘渣處理の際の鹽酸の濃度は 5% 以下となり、鹽酸もこの濃度にては非金属介在物

を溶解しない。これは第2表實驗 No. 023 と No. 024 の比較に於ても明かである。Cr<sup>+++</sup> を亜鉛にて還元する際 5% 鹽酸溶液よりも 10% 鹽酸溶液の方が遙かに Cr<sup>+++</sup> の生成が良好である。二價のクロムイオンは著しく還元力が強く一時空氣中の酸素の定量に應用せんと試みられた程、其の酸素との結合力が強いので、この處理は空氣を絶つて窒素氣流中に行ふのが適當である。又重クロム酸カリを使用したのは、クロムを含む鹽類の内この鹽が純粹なる藥品として最も容易に入手し得るからで、其の他のクロム鹽類を用ひてもよい。

第 V 節に其の實驗結果を列記する如く、この“二價のクロムイオン”を使用するときは極めて完全にクロム鋼中の非金属介在物の定量が遂行され、其の結果は誠に満足すべきものが有るので本社社長渡邊三郎博士の御命名に依り、この二價のクロムイオンを含む酸性溶液を“日特試薬”と稱することとした。

IV. 残渣中の各成分の分離定量法

残渣中の各成分の分析は第1報の場合と同様にプルヒツヒ氏光度計を用ひて行つたが、クロム鋼の場合にはアンモニアに依る沈澱が Cr(OH)<sub>3</sub> を含むので混合酸化物の分析は次の方法で行つた。

アンモニアに依る沈澱は濾紙の上から H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:6) 30 cc を以て溶解し 100 cc メスフラスコに受け、溶液を三分して、鐵；クロム及びアルミニウムの比色定量に用ひる。分液する量は各成分の豫想含有量に依つて異なるが大體次の如くである。

鐵 40 cc を 100 cc メスフラスコに取る

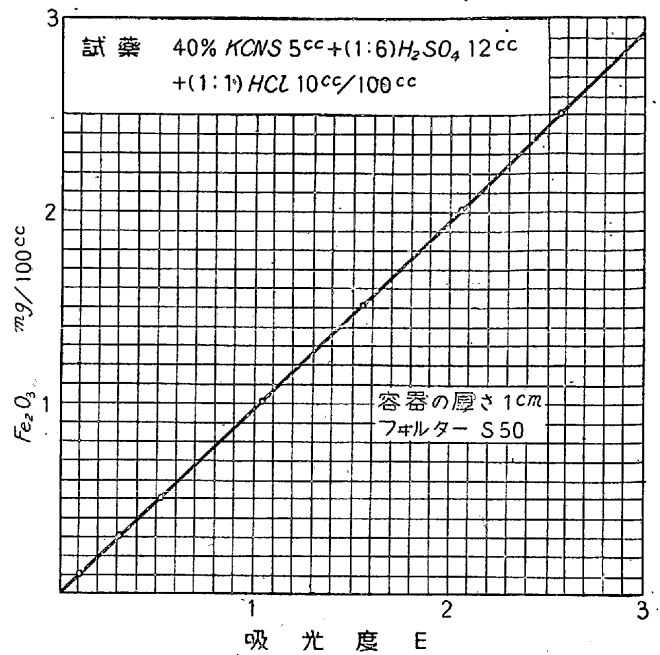
クロム 20 cc をビーカーに取る

アルミニウム 10 cc を 100 cc メスフラスコに取る

**鐵の比色定量** 鹽酸 (1:1) 10 cc 及び 40% ロダンカリ 5 cc を加へ 100 cc に稀釋して比色する。容器の厚さ 10 mm, フィルター S 50 (第 2 圖参照)

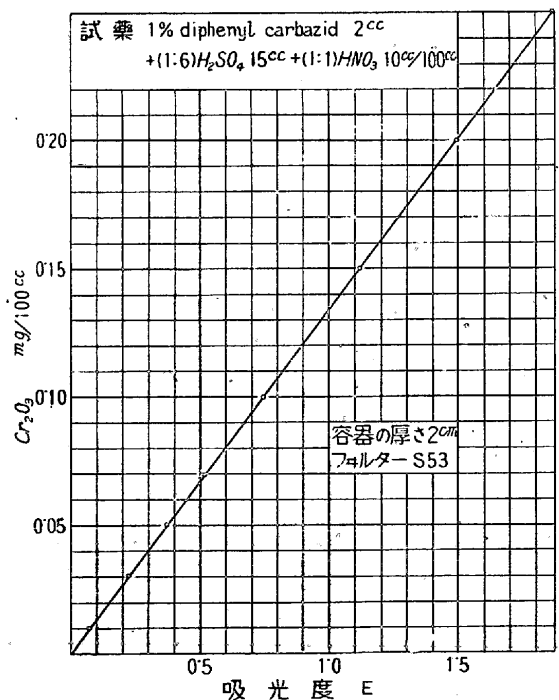
但鐵のロダンカリに依る呈色は酸の濃度に依り影響を受け、殊に硫酸の存在に依つて着色度が減ずるから溶液 100 cc 中に常に硫酸 (1:6) 12 cc, 鹽酸 (1:1) 10 cc が正確に含まれることが必要である。

**クロムの比色定量** さきに分液した溶液に硫酸 (1:6) 9 cc 及び 硫酸 (1:1) 10 cc を加へ、一度煮沸して窒素の酸化物を除去して後 1% 硝酸銀 10 cc の存在に於て 30% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 5 cc を加へ約 80° に 5 mm 加熱する。冷却後



第 2 圖 ロダンカリに依る鐵の定量曲線

溶液を 100 cc メスフラスコに移し diphenyl-Carbazid の 1% アルコール溶液 2 cc を加へ 5 mm 比色する。容器の厚さ 20 mm, フィルター S 53 (第 3 圖参照)

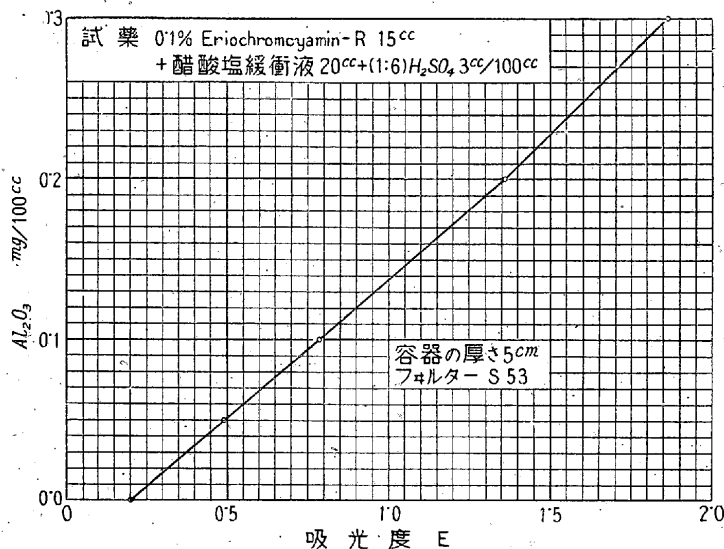


第 3 圖 デフェニルカバジッドに依るクロムの定量曲線

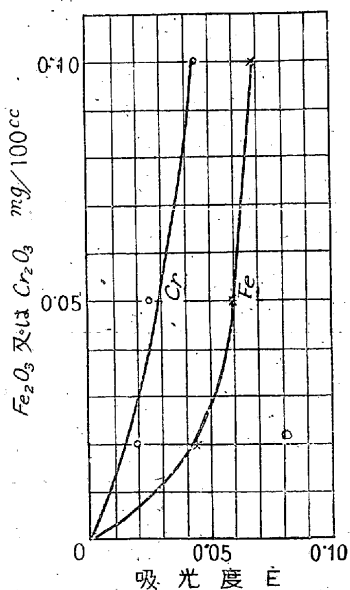
銀イオンは diphenyl-carbazid と化合して白色沈澱を生ずるのであるが、この沈澱の生成は硝酸銀の量を成るべく少くし、更に溶液に硝酸を含有せしめると或る程度抑制することが出来、白色沈澱が生ずる前に吸光度の測定を終ることが出来る。この呈色反應は酸の量が多い程着色度が減じ、且時間と共に褪色するのであるが、この程度の酸を含

んでも充分強く且再現的な吸光度を與へることが出来る。比色に際し酸の量及び測定する時間を一定に保つことが必要である。

**アルミニウムの比色定量** 先きに分液せる溶液 10 cc に水 20 cc を加へ液容を 30 cc とす。フェノールフタレインを指示薬として新しく造つた 5% 苛性ソーダ溶液にて中和、次に硫酸 (1:6) をビュレットより滴下して赤色を消し、更に三滴過剰に加へる。次に 1% Eriochromeyanin-R 15 cc を加へ丁度 1 mm 後醋酸鹽緩衝溶液 (第 I 報参照) 20 cc を加へ一晝夜の後比色する。容器の厚さ 5 mm フィルター S 53 (第 4 圖参照)。而して別に定めたる補正曲線に依り鐵及びクロムに依る吸光度を差引きアルミニウムの



第 4 圖 エリオクロム—シアミン—R に依るアルミニウムの定量曲線



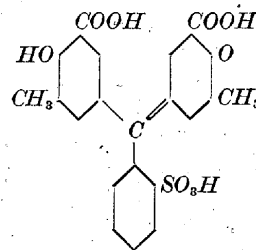
第 5 圖 アルミニウム定量の際に於ける鐵及びクロムに基く補正曲線

みに依る吸光度を求める (第 5 圖参照)。但この際溶液 100 cc 中に常に  $H_2SO_4$  (1:6) 3 cc とこれと當量の苛性ソーダが存在することが必要である。

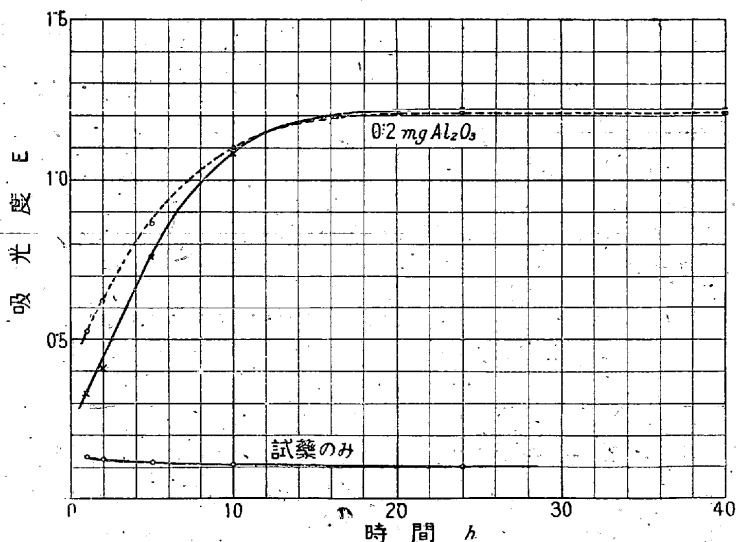
この呈色反應は極めて鋭敏であつて微量の他のイオンに依つて影響せられ、 $K^+$  イオンは吸光度を大にし  $NH_4^+$  イオンは吸光度を減ずる。又鐵及びクロムは吸光度を大にし

硫酸性の場合と鹽酸性の場合とでも吸光度が異り、水素イオンの濃度の影響は特に著しい。かくの如くこの呈色反應は微量の他のイオンの存在及び僅かの pH の變化に依り吸光度が變化するから新しい試薬を使用する際には其の都度補正曲線を作り直すことを要する。又補正曲線作成に際してアルミニウムの標準溶液を作るときにも明礬溶液を一度鹽化アンモンにて  $Al(OH)_3$  として沈澱せしめ、 $K^+$  及び  $SO_4^{--}$  イオンを除き、これを硫酸に溶解して標準溶液を作らなくてはならない。

又第 6 圖に示す如く試薬自身の色は時間と共に極めて徐々に減少するが、アルミニウムレーキの色は時間と共に増大する。即ち試薬を加へてより 10 h までは急激に色が濃くなり、且初期に於ては發色度は Eriochromeyanin-R を加へる際の溶液の pH 及び Eriochromeyanin-R を加へてより醋酸ソーダ緩衝溶液を加へるまでの時間に依つても着色度が非常に異り再現的な價を得難いが、約 10 h 後には再現的な吸光度を示し、更に 20 h 後には吸光度が一定となり其以後は變化しない。この時間曲線は Klinger<sup>5)</sup> の報告せる曲線とは全く傾向を異にし、T. Millner<sup>6)</sup> の結果と大體に於て一致して居る。猶試薬 Eriochromeyanin-R の化學式は T. Millner に依れば



であり、この三分子が一分子のアルミニウムと結合してレ



第 6 圖 アルミニウム及び試薬自身の發色の時間關係

一キを生ずる。

又別にアルミニウムの定量に際しては、混合酸化物の重量を求め、これより  $Fe_2O_3$  及び  $Cr_2O_3$  量を差引き  $Al_2O_3$  量を求め間接法をも併用した。

以上の分析法に依つて混合試料を實際に分析した場合の結果を第5表に示す。之に依つて見る如くマンガン及びクロムは最も正確に定量出来 0.05 mg 以下の正確度が有り、鐵は 0.05 mg 程度の誤差を生ずるが、これは分析よりも寧ろ主として試薬中に含まれた不純物に基くものである。最も困難なのはアルミニウムであるが比色法に依るも重量法に依るも 0.1 mg 以下の誤差を以て分析することが出来る。

第5表 微量分析の正確度

試料配合量				分析値				
$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	$Al_2O_3$	$Mn_2O_4$	$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	$Al_2O_3$		$Mn_2O_4$
mg	mg	mg	mg	mg	mg	比色法 m.l	重量法 mg	mg
0.53	1.00	5.00	2.27	0.55	0.98	5.16	5.18	2.22
0.11	0.40	2.00	0.60	0.15	0.40	1.94	1.96	0.61
1.05	1.00	1.00	1.06	1.10	1.00	1.02	0.97	1.05
0.53	1.00	0	1.06	0.57	0.90	0.12	-0.05	1.05

第6表は鹽素法及び溫硝酸法に依つて得た残渣を分析した實例を示す。全残渣量は極めて微量なるにも拘らず全灼熱残渣量と分析に依つて得たる各成分の和は鹽素法残渣に於て 0.2 mg 以下、溫硝酸法残渣に於て 0.5 mg 以下の誤差を以て一致して居る。而して一般に若干値を與へる場合

が多い。

### V. 各種の含クロム鋼中の 非金属介在物定量結果

以上の方法に依つて種々の含クロム特殊鋼材に就て非金属介在物を定量し同時に溫硝酸法及び真空熔融法に依る結果と比較した。以下各鋼種に就て詳記する。猶鹽素處理の装置及び實驗法は第1報に於けると同様である。

#### 1. 1% クロム鋼

先づ 8 kg 高周波爐にて熔解せる 1% Cr, 0.3% C 鋼に就て分析した。結果は第7表に示す如く鹽素法と真空熔融法とは完全に一致したが、溫硝酸法にては 50% の  $SiO_2$  を含む珪酸鹽は相當溶解し 1/2 の酸素量を與へるに過ぎない。従つて鹽素處理の溫度を 500°C に上昇するも鹽素法は溫硝酸法よりも遙かに優るものであることが知られる。又 3 回繰返された分析は相互に一致し、充分満足すべき正確度を有することを示した。

#### 2. ニッケル・クロム鋼

$Ni$  は鹽素ガスの作用に依つて黄色の  $NiCl_2$  を生ずる。これは 500°C にては昇華しないので、 $NiCr_2$  鋼を鹽素處理するときには残渣は黄色を呈する。併し  $NiCl_2$  は容易に水に溶けるので、残渣を水中に取出せば不昇華の  $NiCl_2$  は完全に溶解し溶液は美麗なる綠色を呈する、これを濾別すれば  $Ni$  は完全に非金属介在物より分離することが出来る。又  $Ni$  は鋼中にては酸化物を作らないので酸化ニッケルの鹽素ガ

第6表 非金属介在物の分析例

鋼種	試料番號	分離法	全灼熱残渣 g	$SiO_2$ g	$Fe_2O_3$ g	$Cr_2O_3$ g	$Al_2O_3$ g	$Mn_2O_4$ g	五種酸化物の和	
									g	%
0.1% 炭素鋼	1 CE	鹽素法	0.00601	0.0051	0.00006	—	0.00060	0.0016	0.00592	98.4
		溫硝酸法	0.01951	0.0177	0.0004	—	0.0122	0.0033	0.01929	99.0
0.3% 炭素鋼	3 CMn	鹽素法	0.0424	0.019	0.0024	—	0.0021	0.0181	0.0416	98.2
		溫硝酸法	0.0501	0.020	0.0004	—	0.0002	0.0203	0.0499	99.6
1% クロム鋼	1 CrR	鹽素法	0.0549	0.0295	0.0010	0.0041	0.0033	0.0153	0.0537	97.9
		溫硝酸法	0.1264	0.074	0.0038	0.0014	0.0076	0.0364	0.1232	97.5
ニッケルクロム鋼	NCN	鹽素法	0.0610	0.0425	0.0025	0.0038	0.0030	0.0110	0.0628	102.9
		溫硝酸法	0.1450	0.102	0.0045	0.0018	0.0007	0.0313	0.1403	96.4
13% クロム鋼	STE	鹽素法	0.0124	0.0025	0.010	0.0028	0.0058	0.0012	0.0133	107.4
		溫硝酸法	0.0821	0.009	0.0095	0.0132	0.0342	0.0130	0.0789	96.2
70% クロム鐵	—	鹽素法	0.1119	0.101	0.0028	0.0075	0	0.0004	0.1117	99.9
		溫硝酸法	0.0599	0.0465	0.0023	0.0096	0	0.0004	0.0588	98.1

第7表 1%クロム鋼

試料 1 CrR C 0.14%, Si 0.12%, Mn 0.42%, Co 1.02%, O<sub>2</sub>\* 0.0146%

實驗 番號	實驗法	全酸化 物 %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	O <sub>2</sub> %
071	鹽素法	0.0384 —	0.0193 50.3	0.0008 2.1	0.0037 9.6	0.0122 31.8	0.0024 6.2	0.0155 —
072	"	0.0382 —	0.0197 51.6	0.0015 3.9	0.0025 6.5	0.0121 31.7	0.0024 6.3	0.0154 —
073	"	0.0377 —	0.0192 50.9	0.0009 2.4	0.0027 7.2	0.0124 32.9	0.0025 6.6	0.0152 —
074	溫硝酸法	0.0163 —	0.0100 61.4	0.0005 3.1	0.0001 1.2	0.0046 28.2	0.0010 6.1	0.0071 —
075	"	0.0167 —	0.0102 61.1	0.0004 2.4	0.0002 1.2	0.0050 29.9	0.0006 5.4	0.0071 —

表中上欄の數字は試料に対する百分率を示し、下欄の數字は非金属介在物の平均組織を示す。以下各表同じ。

\* 又試料の成分と併記した O<sub>2</sub> % は真空熔融法に依り酸素量を示す。

スに対する安定度は考慮する必要が無い。

實驗結果は第8表及び第9表に示す。試料 NCR\* は實驗室に於て 8 kg 高周波爐にて溶解せる鋼で、試料 NCE\* は鹽基性電氣爐製品である。この實驗に於ては 3% Ni を含む鋼約 15 g を鹽素にて處理し、その残渣を 5% 鹽酸溶液内に取出すとき溶液は多量のニッケルイオンを含むので、この溶液内に直ちに日特試薬を加へても Ni は可なり還元され易い金屬であるので、二價クロムイオンが酸化され其の作用が稀弱となり無水 CrCl<sub>3</sub> の完全なる溶解が妨げられる虞がある。實驗 081, 082 及び 091 は残渣を 2% 鹽酸 100 cc で抽出し、其に直ちに日特試薬を加へた場合であるが、この抽出液を一度遠心分離器にて残渣を沈降せしめ、上澄のニッケルを含む溶液を除いて後日特試薬を加へるときは實驗 083, 084 及び 092 に示す如く Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量が約 1/2 に減少する。これは恐らく前者に於て残渣中に若干の無水 CrCl<sub>3</sub> が混入したためであらう。ニッケルを含む溶液を遠心分離器を應用して傾瀉除去するのは分析時間を短縮するのに効果があるが、其の際幾分の非金属介在物が失はれる虞があるので、次に残渣を含む溶液を一度濾過し、残渣を濾紙と共に 2% 鹽酸 100 cc にてフラスコに移し、これに日特試薬を作用せしめた(實驗 085, 086, 093,

\* 試料記號に R を附したものは研究室にて溶解せる試料であり、E を附したものは鹽基性電氣爐製品である。

第8表 ニッケルクロム鋼

試料 NCR C 0.29%, Si 0.17%, Mn 0.40%, P 0.020%, S 0.011%, Ni 3.20%, Cr 1.18%, O<sub>2</sub> 0.0100%

實驗 番號	實驗法	實驗 條件	全酸化 物量 %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	O <sub>2</sub> %
081	鹽素法	分離 せず	0.0238 —	0.0105 44.1	0.0025 10.5	0.0049 20.7	0.0036 15.1	0.0023 9.7	0.0096 —
082	"	"	0.0237 —	0.0109 46.0	0.0024 10.1	0.0052 21.9	0.0031 13.1	0.0021 8.9	0.0096 —
083	"	遠心 分離	0.0196 —	0.0110 56.1	0.0015 7.7	0.0022 11.2	0.0028 14.3	0.0021 10.7	0.0085 —
084	"	"	0.0182 —	0.0101 55.5	0.0015 8.2	0.0022 12.1	0.0028 15.4	0.0016 8.8	0.0078 —
085	"	濾別	0.0207 —	0.0108 52.2	0.0018 8.7	0.0026 12.5	0.0018 8.7	0.0037 17.9	0.0092 —
086	"	"	0.0207 —	0.0103 49.8	0.0015 7.2	0.0026 12.5	0.0024 11.6	0.0039 18.8	0.0082 —
087	溫硝酸法		0.0036 —	0.0025 69.4	0.0003 8.3	0.0001 2.8	0.0004 11.1	0.0003 8.3	0.0017 —

第9表 ニッケルクロム鋼

試料 NCE C 0.30%, Si 0.29%, Mn 0.43%, P 0.020%, S 0.019%, Ni 3.23%, Cr 0.93%, O<sub>2</sub> 0.0041%

實驗 番號	實驗法	實驗 條件	全酸化 物 %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	O <sub>2</sub> %
091	鹽素法	分離 せず	0.0137 —	0.0020 14.6	0.0009 6.6	0.0059 43.1	0.0005 3.6	0.0044 32.1	0.0054 —
092	"	遠心 分離	0.0120 —	0.0023 19.2	0.0018 15.0	0.0030 25.0	0.0004 3.3	0.0045 37.5	0.0051 —
093	"	濾別	0.0105 —	0.0015 14.3	0.0018 17.1	0.0024 22.9	0.0005 4.8	0.0043 41.7	0.0041 —
094	"	"	0.0103 —	0.0017 16.5	0.0016 15.5	0.0023 22.3	0.0004 3.9	0.0043 40.9	0.0042 —
095	溫硝酸法		0.0097 —	0.0005 5.2	0.0003 3.2	0.0001 1.0	0.0001 1.0	0.0087 89.7	0.0045 —
096	"		0.0103 —	0.0012 11.7	0.0003 2.9	0.0001 1.0	0.0001 1.0	0.0086 83.4	0.0048 —

094). この結果を遠心分離器を使用した場合と比較するに各酸化物量に大差なく遠心分離器にてても大體完全に非金属介在物を分離せしめ得ると看做することが出来る。一般に Ni を含む場合のみならず、其の他の場合に於ても残渣中に混入した可溶性鹽類を一度濾別して非金属介在物より分離することは日特試薬を加へた際に起り得る誤差を避ける



効果が有るので以下すべての場合にこの操作を挿入することとした。

この場合に於ても研究室にて熔解せる低珪酸鹽を含む試料 NCR に於ては温硝酸法にては大部分の酸化物が侵されるが、試料 NCE の如く鹽基性電氣爐製品にて強度に脱酸された鋼に於ては温硝酸法も實用的價值を有すること炭素鋼の場合と同じである。

第 III 節に於て記述した如く試料 NCE を用ひて Wasmuht の行ひし如く鹽素處理後の残渣を  $SnCl_2$  を含む水溶液にて洗滌したのみでは 0.20~0.15% の全残渣量を得たが、これと同一の試料に就て本改良法に依つて定量した第 9 表と比較すると如何に Wasmuht の方法が不完全なものであるかが知られよう。

### 3. クロム・モリブデン鋼

近年代用鋼として  $Mo$  を含む鋼が盛に實用されるので  $Mo$  の鹽素法に及ぼす影響を研究し置くことは緊要なることである。

$Mo$  を鹽素氣流中にて加熱すると暗赤色の  $MoCl_5$  の蒸氣を生じ、これは冷所に於て灰黒色の結晶となる。これは融點  $195^\circ$ 、沸點  $268^\circ$  であり、且水に溶け易いから残渣中に混入する虞は比較的尠いが、その水溶液殊に鹽酸溶液を加熱すると  $HCl$  と  $Mo_2O_5$  に分解するからかくして生じた  $Mo_2O_5$  が残渣中に混入する虞が有ることは注意しなければならない。猶鋼中に存在する酸化モリブデンは Wasmuht の研究に依ると  $300^\circ C$  では徐々に、 $500\sim 600^\circ C$  では激しく鹽素ガスに依つて分解されるから酸化モリブデンの定量は目的から除外した。

試料 CMR は實用  $CrMo$  鋼に特に  $Mo$  の影響を確めるために多量 (1%) の  $Mo$  を加へたものであり、試料 NCMR は含モリブデン肌焼代用鋼である。一般に代用鋼はクロム

第 10 表、クロムモリブデン鋼

試料 CMR C 0.32%, Si 0.15%, Mn 0.45%, P 0.015%, S 0.011%, Cr 1.12%, Mo 1.06%,  $O_2$  0.0106%

實驗 番號	實驗法	全酸化 物 %	$SiO_2$ %	$FeO$ %	$Cr_2O_3$ %	$MnO$ %	$Al_2O_3$ %	$O_2$ %
101	鹽素法	0.0247	0.0121	0.0012	0.0010	0.0065	0.0039	0.0104
		—	49.0	4.9	4.1	26.3	15.8	—
102	"	0.0237	0.0117	0.0014	0.0007	0.0063	0.0036	0.0099
		—	49.4	5.9	3.0	26.6	15.2	—
103	温硝酸法	0.0102	0.0063	0.0003	0.0001	0.0022	0.0013	0.0045
		—	61.7	2.9	1.0	21.6	12.8	—

第 11 表 肌焼用ニッケルクロムモリブデン鋼

試料 NCMR C 0.17%, Si 0.12%, Mn 0.27%, P 0.013%, S 0.013%, Cr 2.07%, Mo 0.45%,  $O_2$  0.0072%

實驗 番號	實驗法	全酸化 物量 %	$SiO_2$ %	$FeO$ %	$Cr_2O_3$ %	$MnO$ %	$Al_2O_3$ %	$O_2$ %
111	鹽素法	0.0228	0.0128	0.0016	0.0010	0.0033	0.0041	0.0101
		—	56.2	7.0	4.4	14.5	18.1	—
112	"	0.0220	0.0128	0.0012	0.0009	0.0033	0.0038	0.0100
		—	58.2	5.5	4.1	15.0	17.3	—
113	温硝酸法	0.0095	0.0056	0.0002	0.0002	0.0016	0.0019	0.0044
		—	58.9	2.1	2.1	16.8	20.0	—

量及び炭素量が多くなるので疵も出易く、一方分析上炭化クロムの増加のため炭化物の分解に困難を來すが、この鋼種に對しても鹽素法に依ると完全に分析し得ることは第 10 表及び第 11 表に示す通りである。但全灼熱残渣中に定量せられたる 5 種の酸化物以外の酸化物が試料 CMR に於て約 0.003%、試料 NCMR に於て約 0.001% 存在するのが認められた、これは恐らく前記の  $MoCl_5$  の分解に依つて生じた  $Mo_2O_5$  に基くものであらう。

### 4. 高炭素クロム鋼

球軸受用鋼は之亦屢々非金屬介在物に基く鋼材の缺陷のために廢却品の出易い鋼種であるが、多量の炭化クロムの完全なる分解困難なるため、温硝酸法又は温硫酸法は適用され難く、鹽素法に依るに非ざれば純粹なる非金屬介在物を分離すること不可能であると云ふも過言でない。

$Fe-Cr-C$  系状態圖に依れば  $Cr$  1.5%、 $C$  1.0% にては未だ  $\eta$  相 ( $Cr_7C_3$ ) は表れないが、クロムを溶解した粗粒のセメントイトが存在すると、この炭化物は鹽素處理に依つて分解し難いから、試料は豫め焼入れして、炭化物を微細化して置く必要が有る。第 12 表に於て見る如く燒鈍試料 (實驗 121, 122) は残渣中に炭化物が混入するため燒入試料 (實驗 123, 124) に比して 4 倍の  $Cr_2O_3$  量となつて居る。

又この試料に於ては真空熔融法と鹽素法との酸素量が著しく異なり何れが正しいかは直に證明することは出来ないが、真空熔融法に依る結果は低きに過ぎるやうに思はれる。鹽素法に於て炭化物の分解不充分のため残渣量の増加を見たとなれば炭化物を構成せる  $Fe$  及び  $Cr$  の酸化物  $FeO$  及び  $Cr_2O_3$  量が多く出る筈であるが、得られた全酸素量の内 73% は  $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  として結合したものであるから、鹽素法の結果は正しいと断定し得よう。

第 12 表 高炭素高クロム鋼

試料 HCCR C 1.00%, Si 0.33%, Mn 0.50%, P 0.020%,  
S 0.009%, Cr 1.51%, O<sub>2</sub> 0.00254%

實驗 番號	實驗法	試料 状態	全酸化 物量%	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	O <sub>2</sub> %
121	鹽素法	燒鈍 試料	0.0218 —	0.0034 15.6	0.0035 16.0	0.0100 45.9	0.0014 6.4	0.0135 16.0	0.0078 —
122	"	"	0.0224 —	0.0037 16.5	0.0027 12.0	0.0107 47.8	0.0017 7.6	0.0036 16.1	0.0081 —
123	"	燒入 試料	0.0166 —	0.0054 32.5	0.0033 19.9	0.0025 15.1	0.0013 7.8	0.0041 24.7	0.0066 —
124	"	"	0.0173 —	0.0056 32.4	0.0035 20.2	0.0026 15.0	0.0011 6.4	0.0045 26.0	0.0070 —

5. 窒 化 鋼

1.5% Cr, 0.5% C の鋼に於て既に温硝酸法にては炭化物の分解困難であるが、鹽素法にては何等の困難なく、高炭素クロム鋼の場合の如く燒入試料を用ひなくとも、燒鈍状態の試料にて充分鹽素處理を行ふことが出来る。

第 13 表は窒化鋼に就て實驗した結果を示す。之に依つて見ると鹽素法の結果は真空熔融法に比して 2 倍の酸素量である。非金属介在物は主として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりなるが、若し鹽素法の結果が高過ぎるのであるならば試料中に於て鐵に固溶せる金屬アルミニウムが鹽素ガス中に不純物として含まれる酸素に依つて酸化され Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生じたと見るより外に原因は考へられない。因つて著者は鹽基性電氣爐にて熔解し充分脱酸された 3 種の鋼に就て非金属介在物を定量した。第 14 表は其の鋼の組成を示す。強腐蝕法に依る肉眼鑑定に依ればこの 3 種の試料の内 CAE 1 が最も酸化物量多く、CAE 3 が最も少く良質鋼と推定されるものである。鹽素法に依る定量結果は第 15 表に示す如く CAE 3 に於ては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が CAR に比して遙かに少い。若し鹽素ガス中の酸素に依つて固溶せるアルミニウムより Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生じたものとするならば何れの鋼に於ても相當量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が定量さるべき筈であるが、CAE 3 にては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は微量に過ぎないことからして鹽素法に依る定量値は信頼し得べきものと考へる、第 1 報炭素鋼の場合に於ても 1% Al を含む鋼(試料 3CHA)に於ては真空熔融法(O<sub>2</sub> = 0.0027)は鹽素法(O<sub>2</sub> = 0.0060)の 1/2 の酸素量を與へたことよりして真空熔融法に於ては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元が不完全であると推定される。

6. 13% クロム不銹鋼

13% Cr 鋼中の非金属介在物は不銹鋼の點蝕の原因とな

第 13 表 窒 化 鋼

試料 CAR C 0.47%, Si 0.29%, Mn 0.48%, P 0.013%, S  
0.024%, Cr 1.63%, Al 9.3%, O<sub>2</sub> 0.0036%

實驗 番號	實驗法	全酸化 物量%	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	O <sub>2</sub> %
131	鹽素法	0.0176 —	0.0014 8.0	0.0012 6.8	0.0017 9.7	0.0003 1.7	0.0130 73.8	0.0077 —
132	"	0.0161 —	0.0017 10.5	0.0012 7.5	0.0014 8.7	0.0003 1.9	0.0115 71.5	0.0070 —

第 14 表 成 分 表

試料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
CAE 1	0.45	0.27	0.46	0.028	0.013	1.53	0.32	1.10
CAE 2	0.40	0.35	0.51	0.030	0.016	1.55	0.42	1.07
CAE 3	0.48	0.29	0.54	0.015	0.016	1.59	0.40	0.90

第 15 表 窒 化 鋼

試料	全酸化 物量%	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	O <sub>2</sub> %
CAE 1	0.0112 —	0.0018 16.1	0.0020 17.9	0.0009 8.0	0.0002 1.8	0.0063 56.2	0.0047 —
CAE 2	0.0091 —	0.0015 16.5	0.0012 13.2	0.0006 6.6	0.0002 2.2	0.0056 61.6	0.0039 —
CAE 3	0.0074 —	0.0013 17.6	0.0018 24.3	0.0007 9.5	0.0002 2.7	0.0034 45.9	0.0030 —

るので、非金属介在物の量、組成、形状及び其の分布状態と點蝕の關係を明かにすることは實用上重要な問題である。著者が鹽素法の研究に着手したのもこの問題を研究せんとする目的より出發せるものである。

鋼中に 13% の Cr の存在は鹽素ガスとの反應速度を著しく遅延せしめ、500°C にては反應が一日中に終結しないので 550°C にて鹽素處理を行つた。この溫度にても徑 10mm、厚さ 5mm の圓盤を完全に鹽化物に變化するのに 10h 以上を要する。鹽素處理後の殘渣は多量の無水 CrCl<sub>3</sub> のために桃色を呈する。

第 16 表は其の鋼の組成を示し第 17 表は非金属介在物の分析結果を示す。試料 STE は鹽基性電氣爐製品であり STRS は 13% Cr 鋼屑 8,500g に フェロマンガ 12g、フェロシリコン 2g を加へて熔解せるものであり、STRA は同様の鋼浴に更に 5g のアルミニウムを加へて熔解したものである。第 17 表より明かな如く 0.06% Al の添加に依り、非金属介在物の組成に於て著しく SiO<sub>2</sub> 及び Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が

第 16 表 成 分 表

試料	C	Si	Mn	Ni	Cr	O <sub>2</sub>
STE	0.14	0.37	0.46	0.29	13.25	0.0032
STRS	0.18	0.50	0.51	0.33	12.83	0.0054
STRA	0.17	0.54	0.54	0.39	12.56	0.0053

減じて  $Al_2O_3$  が増すことは注目に値する。

第17表 13%クロム不銹鋼

試料	實驗法	全酸化物量%	$SiO_2$ %	$FeO$ %	$Cr_2O_3$ %	$MnO$ %	$Al_2O_3$ %	$O_2$ %
STE	鹽素法	0.0113	0.0015	0.0008	0.0021	0.0019	0.0050	0.0044
	—	—	13.3	7.1	18.6	16.8	44.2	—
STRS	溫硝酸法	0.0101	0.0012	0.0012	0.0017	0.0016	0.0044	0.0039
	—	—	11.9	11.9	16.8	15.8	43.6	—
STRA	鹽素法	0.0136	0.0085	0.0014	0.0007	0.0018	0.0012	0.0060
	—	—	62.5	10.3	5.1	13.2	8.8	—
STRA	溫硝酸法	0.0064	0.0047	0.0004	0.0002	0.0003	0.0008	0.0032
	—	—	73.4	6.3	3.1	4.7	12.5	—
STRA	鹽素法	0.0113	0.0012	0.0012	0.0006	0.0010	0.0073	0.0049
	—	—	10.6	10.6	5.3	8.9	64.6	—
STRA	溫硝酸法	0.0177	0	0.0003	0.0002	0.0001	0.0171	0.0083
	—	—	0	1.7	1.1	0.6	96.6	—

以上の如く鹽素法は各種の含クロム鋼に對して満足なる結果を與へた。鋼の鹽素處理の際には前報第IV節に詳記せる如く種々の副反應の起る可能性が有り、鹽素法に依つて分離せられたる非金屬介在物は果して鋼中に存在する非金屬介在物の状態であるか、又他の不純物を含まない全く純粹なものであるか否かは直接に證明することは出来ない。併しながら數多くの分析結果を真空熔融法或は溫硝酸法に依る結果と比較検討することに依つて、統計的に且歸納的に鹽素法に依つて得られた分析値が最も正確であると斷言することが出来る。

## VI 製鋼過程に於ける非金屬介在物の變遷に就て

前節に記した如く日特試薬を使用するときは充分正確にCr鋼中の非金屬介在物を定量し得ることが明かになつたので、次に電氣爐製煉の還元期に於て數箇の試料を汲取り非金屬介在物を定量し製鋼過程に於ける鋼中の非金屬介在物の變遷の様を研究した。熔解中に於ける挿物、爐況の調整等に就ては別に近く發表する論文に譲り、本論文に於ては如何に非金屬介在物の分析法が満足なるものであるかに就てのみ記す。

第18表は試料の分析結果であり、第20表は此等試料中の酸素量を3種の方法を用ひて定量した結果である。又

第18表 成分表

試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	$O_2$
NC I	0.19	0.25	0.61	0.036	0.023	2.49	0.64	0.0170
NC II	0.19	0.26	0.55	0.036	0.021	2.48	0.56	0.0192
NC III	0.28	0.23	0.48	0.033	0.016	2.54	0.84	0.0127
NC IV	0.28	0.28	0.48	0.033	0.016	2.84	0.82	0.0084
NC V	0.27	0.28	0.43	0.028	0.024	2.94	0.80	0.0073

第19表は製鋼過程に於て採取した熔鋼中の非金屬介在物の定量結果で試料NC Iは除滓直後試料NC IVは取鍋試料試料NC Vは製品試料である。

第19表 熔鋼中に於ける非金屬介在物

試料	實驗法	全酸化物%	$SiO_2$ %	$FeO$ %	$Cr_2O_3$ %	$MnO$ %	$Al_2O_3$ %	$O_2$ %
NC I	鹽素法	0.0440	0.0262	0.0022	0.0018	0.0118	0.0020	0.0186
	—	—	59.6	5.0	4.1	26.8	4.5	—
NC I	溫硝酸法	0.0163	0.0116	0.0002	0.0002	0.0041	0.0002	0.0073
	—	—	71.2	1.2	1.2	25.1	1.2	—
NC II	鹽素法	0.0409	0.0251	0.0022	0.0016	0.0099	0.0021	0.0176
	—	—	61.4	5.4	3.9	24.2	5.1	—
NC II	溫硝酸法	0.0160	0.0116	0.0003	0.0001	0.0039	0.0001	0.0076
	—	—	72.5	1.9	0.6	24.4	0.6	—
NC III	鹽素法	0.0313	0.0181	0.0021	0.0025	0.0063	0.0023	0.0135
	—	—	57.9	6.7	8.0	20.1	7.3	—
NC III	溫硝酸法	0.0136	0.0097	0.0005	0.0001	0.0033	0	0.0061
	—	—	71.3	3.7	0.7	24.3	0	—
NC IV	鹽素法	0.0349	0.0180	0.0019	0.0025	0.0082	0.0043	0.0116
	—	—	51.6	5.4	7.2	23.5	12.3	—
NC IV	溫硝酸法	0.0207	0.0127	0.0003	0.0002	0.0048	0.0027	0.0094
	—	—	61.4	1.4	1.0	23.2	13.0	—
NC V	鹽素法	0.0205	0.0123	0.0012	0.0020	0.0037	0.0013	0.0084
	—	—	60.0	5.9	9.8	18.0	6.3	—

第20表 酸素量

試料	NC I	NC II	NC III	NC IV	NC V
真空熔融法	0.0170	0.0192	0.0127	0.0084	0.0073
鹽素法	0.0186	0.0176	0.0135	0.0146	0.0084
溫硫酸法	0.0073	0.0076	0.0061	0.0094	—

第19表及び第20表に示す如く試料NC IVを除き真空熔融法と鹽素法とは完全に一致し極めて満足すべきものである、取鍋試料たる試料NC IVは各分析法共2回分析を繰返したが、2回共同一の値を示した。真空熔融法に依る0.0084%は溫硝酸法に依る0.0094%よりも低値を與へるのであるから低きに過ぎると云へよう、又鹽素法に於ては除滓後取鍋試料に至るまで酸素量に大なる變化はないが溫硝酸法に依る結果は還元初期に於ては可成り低値を與へ、還元末期に進むに従ひ増加して居る。これは非金屬介

在物の組成が温硝酸法に對して安定なるものに變化するに依ると考へられる。従つて斯くの如き研究を温硝酸法に依つて行ふときは誤れる結論を導くであらう。

又真空熔融法に依つて定量された全酸素量と、鹽素法に依つて分離された酸化物残渣より計算せる酸素量が斯くの如く完全に一致せることは次の事實を示すものである。即ち普通の工業用鋼が含有する程度の珪素及びマンガンを含む鋼に於ては鋼中の酸素は全部非金属介在物として遊離して存在し、固體の鐵（珪素及びマンガンを含む）に對する酸素の溶解度は無視し得る程度に微量に過ぎない（即ち0.001%以下）と考へられる。

真空熔融法に依る酸素定量試料は熔鋼中の全酸素定量に際し一般に採用されて居る方法に従ひ、爐内より杓に依つて汲取り、直に小型の鋼製金型中に急冷したのであるからこの酸素量は鋼が熔融時に於て含有せし酸素量と等しいと考へられる。而して熔鋼は鋼滓中に存在する  $FeO$  と平衡するだけの酸素を  $FeO$  として均一に溶解して含有するのであるから、熔鋼が爐中より汲出され凝固した後は、熔融時鋼中に溶解して存在せし酸素は全部マンガ、珪素及びアルミニウム等の脱酸剤と化合して、これ等の酸化物即ち非金属介在物に變化するのである。即ち鋼中の非金属介在物は熔融時より異相の粒子として熔鋼中に遊離して居たものでなく、出鋼後熔鋼の冷却に伴ひ析出したものが大部分を占めるのである。

## VII. 總 括

1. 酸化物の鹽素ガスに對する安定度を研究し、含クロム鋼は  $500^{\circ}C$  にて鹽素處理を行ふときは、非金属介在物

は侵されることなく定量され得ることを明かにした。

2. 含クロム鋼を鹽素にて處理する際生成される無水  $CrCl_3$  は Wasmuht の行ひし如く  $SnCl_2$  を含む熔液にて洗滌するのみにては完全に除去し得ざることを明かにし、無水  $CrCl_3$  を完全に溶解せしめる試薬として濃厚なる二價クロムイオンを含む酸性熔液が最も満足なる結果を與へることを發見し、この溶液を日特試薬と名づけた。

3. 上記の方法に依つて各種の含クロム鋼中の非金属介在物を定量し、其の酸化物量より計算せる酸素量は真空熔融法に依る結果と完全に一致した。又非金属介在物の組成が50%内外の  $SiO_2$  を含む珪酸鹽なるときは温硝酸法は相當この酸化物を溶解し去ることを知つた。

4. 電氣爐の還元期に於て採取せる試料に就て熔鋼中に於ける非金属介在物の變化の過程を研究し、鹽素法はこの種の研究に充分満足すべき結果を與へることを示し、更に普通の工業用鋼中の酸素は全部非金属介在物として存在することを明かにした。

本研究に際し御指導を賜つた村上武次郎博士に厚く御禮申し上げます。又試料の溶解及び真空熔融法に依る酸素の定量をして頂いた矢島忠和氏及び實驗を手傳つて下さつた土産田伊三郎君に感謝する。

## 文 献

- 1) 著者; 鐵と鋼, 27 (昭 16) 965
- 2) Wasmuht; Arch. Eisenhüttenw., 4, (1930) 155
- 3) Colbeck; J. of Iron. St. Inst. 134 (1936 II) 251
- 4) 木下, 原; 日本金屬學會誌; 5 (昭 16) 271
- 5) Klinger; Arch. Eisenhüttenw; 11 (1938) 569
- 6) Millner; Z. Anal. Chem. 113 (1939) 83