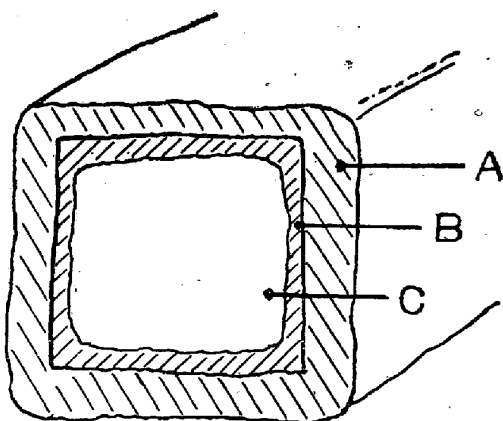


次に硫化量と添加金属量との関係を図示すると第2図の如くになり、大体被膜の外観で予想されるような硫化度が見られる。

IV. 試験に対する考察

添加金属が鑄鉄の耐硫化性に及ぼす影響を考察する一助として、第3図のように試料の硫化層の3層にわたつ



第3図 試料横断面圖

て添加金属の含有される割合を定性的に調査してみた。各鑄鉄について分光分析で定性的に試験した結果が次表である。この結果から考察を加えることとする。

定性分光分析による黒化度

添加金属 試料 番號	Al		Mn		Mo		Si	
	E-2	E-8	H-4	H-9	I-4	I-11	F-2	F-6
A層	—	5.2	6	6	—	—	±	2
B層	5	5.5	5.5	6	6	5	5.5	6
C層	4	4.2	4	4.5	4.5	3	2.2	2.2

アルミニウム鑄鉄: Al量の多い試料は3層ともに含有量が平均しているが、Al量の少ない試料はA層が少なくなっている。従つてこの鑄鉄では、先づ表面にAlが固溶されたままの状態に硫化鉄被膜が生成され、この緻密な被膜はSとの親和力の大きなFeイオンを優先して外方に拡散させる。しかし、Al量が多くなるとAlの拡散するものもあらわれ、従つて外層の硫化被膜は緻密となつて金属イオンの拡散が阻止され耐硫化性も増大する。

マンガン鑄鉄: Mn量は3層とも大体平均している。MnはFeよりもSに対する親和力が大であるから、MnはFeに固溶されたままの状態に硫化物となりFeS中のFeも容易にMnと置換される。従つてMnは外層へFeと同じ様に拡散する。しかもMnをふくむ硫化被膜は粗鬆で自由に金属イオンの拡散をゆるし、硫化作用を阻

止する力が弱い。それゆえ、Mn量が增大しても耐硫化性は向上しない。

モリブデン鑄鉄: MoはA層に最も少なく他の2層では大体平均している。外層のMo量は、試験後の実験の不手際から酸化揮発したのでなければ、MoS<sub>2</sub>がFeSに溶解し難いところからMoの外層への拡散量が少ないためと解される。要するに、Moを含んだ硫化被膜は割合に緻密で保護作用を有し、アルミニウム鑄鉄の場合と同様硫化を阻止する。

珪素鑄鉄: 添加量の多少に拘らずB層のみSi量が多くなつており、他の2層は大体平均している。尤も添加量の少ない方の試料はA層の量が著しく少なくなつてい。これから推測すると、試料表面に最初に生ずる硫化被膜にはSiが、試料に含有されるSi%よりも多量に含有されていることになり、撰択酸化の如き現象が予想される。そしてその緻密な被膜によつて硫化が阻止されるのであろう。

V. 結論

Al, Mn, Mo, Siを夫々添加した鑄鉄について高温硫化試験を試みたが、アルミニウム鑄鉄が最も耐硫化性に優れ、モリブデン鑄鉄、珪素鑄鉄、マンガン鑄鉄がこれに次いだ。

更に硫化被膜について分光分析を行い、定性的に考察を加えた。

(112) pH測定と滴定による高爐滓鹽基度の迅速推定 (I)

(Rapid Estimation of Blast-Furnace Slag Basicity by pH-Measurement and Titration-I)

富士製鐵釜石製鐵所 研究課

工 八 塚 健 夫

I. 緒 言

高爐滓鹽基度の迅速推定は高爐炉況判断、鉍滓利用に有用であろうが、平爐滓程研究されてはいない。米国<sup>1)</sup>で粉末鋼滓を蒸留水と共に振盪、懸濁液のpHを測定したが、バラツキが大きく±0.3 CaO/SiO<sub>2</sub>の巾のみ塩基度推定が出来た。英国<sup>2)</sup>でもpH測定では同様であり、懸濁液を炉過し炉液の電気伝導度を測定して±0.15 CaO/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を得ている。著者はpH測定が高爐滓に適用され得るかを検討すると共に、濾過して炉液を酸によつて滴定する方法も試みた。この場合、塩基度推

定の巾は  $\pm 0.05 \text{ CaO/SiO}_2$  以内を目標とした。

### II. 實 驗 方 法

予備実験として蒸溜水 100 cc に対する試量重量の変化、振盪時間の変化の影響を調査した後、下記の方法によつて 36 ケの高炉滓を調べ、分析から計算した  $\text{CaO/SiO}_2$  との関係を調べた。

1. 試料を -200 メッシに粉碎し、0.2 gr. を蒸溜水 100 cc と共に密栓した瓶中に入れ 15 分間振盪する。蒸溜水は  $\text{CO}_2$  を追放したものをを用いた。
2. 懸濁液の一部をとつてパツクマン pH 計 G 型により pH を測定する。
3. 残液を濾過、濾液 10 cc をとつて  $\text{N}/100 \text{ H}_2\text{SO}_4$  によつて滴定する。指示薬はメチルレッドを使用した。

### III. 實 驗 經 過

pH 値及滴定所要酸量に影響すると思われる因子の若干については予備試験を行つた。

1. 振盪時間——試料 0.2 g と 0.8 g につき振盪時間を 5 分、10 分、15 分、20 分に変えて滴定した。振盪時間長い程所要酸量は増加するが、15 分と 20 分では差は小さく、15 分振盪で充分と考えた。
2. 試量の量——0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g に変えて実験した。所要酸量は略々直線的に増加し、0.8 g では飽和しない。

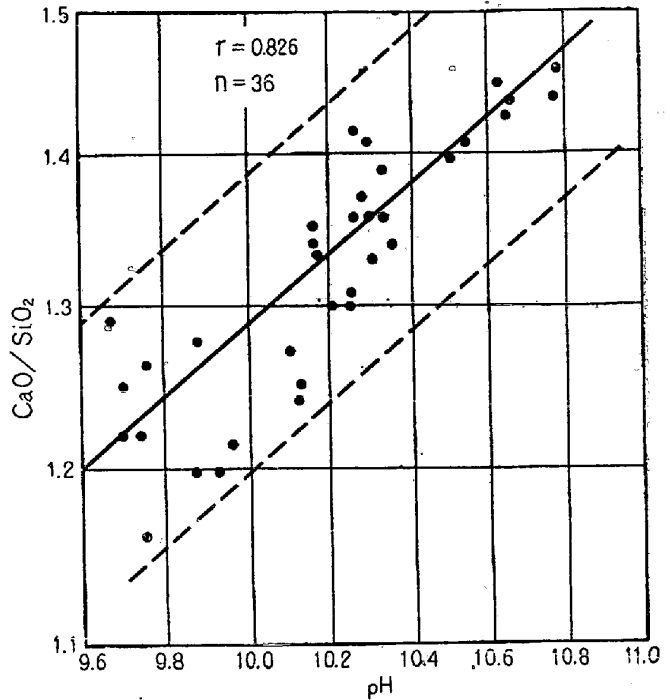
その他影響すると思われる因子としては (1) 空気中の  $\text{CO}_2$  の吸収、(2) 温度、(3) 試料の粒度があるが、(1) については  $\text{CO}_2$  を追放した蒸溜水を用い、振盪後測定出来るだけ迅速に行つた。温度は一定に出来なかつたが、 $22.5 \sim 26^\circ\text{C}$  であつた。試料の粒度は詳細な検討を要すると思うが、-200 メッシにした。

### IV. 實 驗 結 果

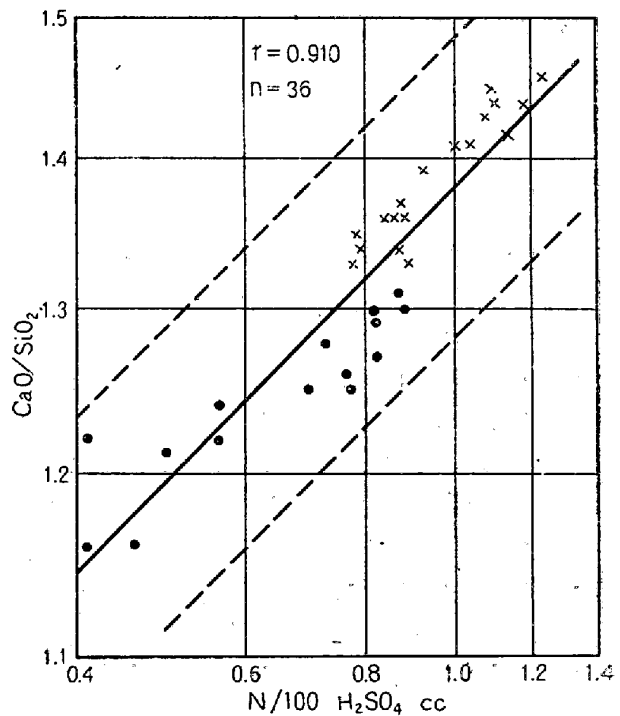
36 ケの試料による pH の値と  $\text{CaO/SiO}_2$  の関係を第 1 圖に、滴定に要した  $\text{N}/100 \text{ H}_2\text{SO}_4$  の cc 数と  $\text{CaO/SiO}_2$  の関係を第 2 圖にプロットした。両圖共両対数座標である。圖中に相関係数と回帰直線を記入した。破線は 95% 信頼限界を示す。pH 測定も酸滴定も推定の巾は約  $\pm 0.1 \text{ CaO/SiO}_2$  で、目標の  $\pm 0.05 \text{ CaO/SiO}_2$  には及ばなかつた。

しかし、第 2 圖の滴定では  $\text{CaO/SiO}_2$  1.32 附近を境として上下の 2 群に分けられるのではないかと考えられようすると推定の巾は  $\pm 0.05 \text{ CaO/SiO}_2$  となる。 $\text{CaO/SiO}_2$  1.32 の上下で鉄物学的組成に変化があるのではな

いか。又試料採取時の冷却条件が点のパラツキを支配しているかも知れぬと推察出来る。



第 1 圖 pH と  $\text{CaO/SiO}_2$



第 2 圖 滴定所要酸量と  $\text{CaO/SiO}_2$

### V. 結 論

1. 粉末高炉滓の懸濁水の pH 測定又は酸滴定による  $\text{CaO/SiO}_2$  の推定の巾は  $\pm 0.1 \text{ CaO/SiO}_2$  で高炉の実状には不満足だつた。

2. 滴定法では  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  1.32 附近で上下 2 群に分けて考えれば、推定の巾は  $\pm 0.05 \text{CaO}/\text{SiO}_2$  となり有用である。

3. 推定の巾には採取時の鉄滓温度、冷却速度が大きく影響するのではないかと予想され、鉄物学的組成の研究が必要である。

以上の使用高炉滓の分析は分析研究掛で、pH 測定は化工研究掛でして頂き、滴定は著者と製鉄研究掛の太友、加藤両補助員が行った。

#### 文 献

- 1) W. O. Philbrook, A. H. Jolly and T. R. Henry. Trans. AIME 162 (1945), 49—59.  
M. Tenenbaum and C. C. Brown. Trans. AIME 162 (1945), 60—72.
- 2) W. A. Smith, J. Monaghan and W. Hay. Journ. Iron & Steel Inst. 160 (1948), 121—130.

### (113) 鐵鋼中の微量硼素の定量に就いて

(On the Determination of Small Amounts of Boron in Steel)

住友金屬工業製鋼所 ○ 桐 山 靜 男  
岸 俊 也

#### I. 緒 言

近時鋼の焼入性改善のため、之に微量の硼素を添加する事が研究されている。従つて硼素の鋼に対する働きを検討するためにはどうしても製品中の硼素の歩留を知る必要があり、且つこれがため鋼中微量硼素の定量が不可欠になつてくる。

其處で筆者等は之が微量硼素の比較的迅速にして且つ正確なる分析法を確立すべく種々実験を行つた。即ち本分析法実施上の最大の困難は

- (1) 多量の鉄及びその他共存妨害元素と微量硼素とを如何に完全且つ能率よく分離するか。
- (2) 硼素の安定且つ再現性ある最適比色条件の確立。

にあると考えられる。(1)に対しては従来より(A)硼酸メチルとして蒸溜分離する方法、(B)近時報告されたイオン交換樹脂により  $\text{Fe}^{+++}$  を吸着分離する方法等があるが、筆者等は之に対し先に報告せる磁気水銀陰極電解装置により迅速に鉄等を分離し、又(2)に対してはカーミンレッドによる比色条件を再検討し、その最適条件

を確立する事によつて普通硼素鋼(B. 0.002~0.004%)中の硼素を比較的迅速、正確に定量する事が出来る様になつた。依つて次にそれらの結果について報告する。

#### II. 實 験 經 過

1. 試料溶熱溶解時に於ける硼素の揮発に就いて
2. 試料溶解後の炭化物の分解
3. 発色妨害元素の分離
  - A. Fe の分離
  - B. TiV の分離
4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  白煙発生条件に就いて
5. 析出せる  $\text{SiO}_2$  への硼素吸着防止に就いて
6. 硼素発色条件の検討
  - A. 発色剤について
  - B. 水分の影響
  - C. 比色 filter の撰択
  - D. カーミン溶液添加後の放置時間
  - E. 添加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  添加量に就いて
  - F. 発色時の加温温度及び時間
  - G. 加温発色後の放置時間

#### III. 分 析 操 作

IIの実験結果に基き次の分析操作を規定した。

試料 1g を 300cc 円錐フラスコに秤取し、還流冷却器を附し  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) 15cc, 水 10cc をを加え加熱溶解し、溶解後  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 約 3~4cc を加えて酸化し煮沸して  $\text{H}_2\text{O}_2$  を追出し飽和  $\text{KMnO}_4$  溶液を  $\text{MnO}_4^-$  の着色を認める迄滴加し再び煮沸する。冷却後  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) を滴加、 $\text{MnO}_2$  等を分解煮沸して過剰の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を分解する。冷却後、冷却器を洗つて取外し 50cc メスフラスコに溶液を移し標線迄稀釈する。次に磁気水銀陰極電解装置に移し、一定の電流 (13~17A) で 30 分間電解を続ける。磁化電流を切る事なく溶液 25cc を採取しそれに 1% オキシソル溶液 1cc を加えてピユレットより  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:2) を滴加ブロームクレゾールグリーン指示薬又は同 pH 試験紙が綠色となる迄中和する。60°C の温浴上に 10 分間浸して加温、Ti, V 等の沈澱を凝集させ、冷却後 50cc メスフラスコに移し標準迄稀釈し良く混合する。東洋濾紙 No. 5B, 7cm で濾過、最初の濾液約 5cc を棄て乾燥ペーカに残りの濾液を受ける。濾液の内 25cc を分取し 50cc ペーカに入れ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 3cc を加え熱板上 (厚さ約 6mm の鉄板を乗せ更にもその上に炭素板を敷く) に置き  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 0.5cc を加えて  $\text{SO}_3$  白煙の発生する迄蒸発を行い (沸騰させる事