

げ得た理由としては、

1. 0.01% C を 37 mm の目盛間隔で測定し得るピュレットを使用したこと。
2. その結果各種のブランクの影響因子が定量的に把握されその減少を計り得たこと。
3. 液体窒素による炭酸ガスの完全捕集が可能であること。
4. 500 cc/mn 7 mn の多量の酸素流通により試料の完全燃焼を可能にしたこと。

等が挙げられるものと思う。

文 献

- 1) 中山竜夫: 鉄と鋼, 38, (昭和 27 年) No. 1, 188
- 2) 池上卓穂: 鉄と鋼, 41, (昭和 30 年) No. 5, 531
- 3) T. Heczko: Archiv, Eisenhüttenwesen, 1954, 9/10

(115) P. H. 測定による鉄滓塩基度決定法の一考察

(A Study on Basicity Estimation by P. H. of Aqueous Extracts of Slags)

K. Sawamura.

九州工業大学 沢村 企好

鉄滓を粉末にし水中で振盪して得られる溶出液の P. H. 値を測定し、その値から鉄滓の塩基度を測定しようとする試みは、方法がすこぶる簡単であり、しかも測定値と塩基度との間に幾分の相関関係が認められることからして、各所の工場で試験されつつある。所でこれは関係する要因がすこぶる複雑で、溶出する操作がその精度に関係するが、操作を同様にしてもなお値の変動するのを見ると根本的な所に原因がありそうに思われる。現在迄この方法に対し理論的な批判を加えたものに Pierre の報文がある。Pierre によれば溶出液の P. H. 値は凝固鉄滓を作る matrix 中の珪酸カルシウムの加水分解によるのであつて、加水分解により最も高い P. H. 値を示す構成物の性質と量によつて定まるといふ。併し珪酸カルシウム以外の共存構成物によりこの加水分解が影響されないか、またそれ等により珪酸カルシウムが他の構成物に変化しないか等考えられる。

そこで筆者は最も単純な CaO-SiO₂ 系より初めて、これに鉄滓中で比較的含有量の多い MnO, FeO, MgO 等を加え、珪酸カルシウムの P. H. 値の変化を調べ最も変動の多い成分を求めようとした。

試料の調製にあたり用いた原料は全て市販の試薬で、特に CaO の原料には炭酸カルシウムを使用した。珪酸は予め 1350°C にやき、またすべて各原料は長時間 110°C のバス内で乾燥しておく、後に示す各試料の割合に試薬を精秤し、これをよく混和した。この調合物はその中から数ヶの試料をとり SiO₂ を定量し均一になつた事をたしかめた。FeO, MnO は夫々硫酸第一鉄および MnO₂ より調製したものをを用いた。かくて混合せる原料調合物に水を加えてよく練り、金型を以つて外径 15 mm 内径 4 mm, 高さ約 15 mm の塊をプレスして成形する。これを 70°C に徐々に乾燥する。乾燥後焼成するのであるが、炉には高周波電気炉の炉体に黒鉛管を入れ、その内側にアランダム耐火管を入れて焼成温度を調節できるようにした。試料はマグネシヤ坩堝の破片で支へ、すべて 1300°C 迄は 3 時間位かけて昇温する。焼成温度は調合割合で異なり、例えば 3CaO·SiO₂ のものは 1800°C 位に 2 時間、2CaO·SiO₂ のものは 1700°C 位に 1 時間半、3CaO·2SiO₂ は 1470°C 位に 1 時間、CaO·SiO₂ は 1540°C 位に 1 時間加熱した。なおこれ等に MnO·FeO 或いは MgO を加えたものは夫々熔融しない様適當な温度、時間をえらんだ。なお冷却の方法によつては CaO の高いものは粉状化するので、氷で冷したトタン板容器中に手早く入れて急冷し、崩壊を防止した。これで大体満足な試料が得られる。

次に各試料を粉碎し、100 メッシュ以下とし、その内から 0.5 g を三角フラスコに秤取し蒸留水 100 cc を加えて 1 分間煮沸後室温に冷却し 30 分間振盪機にて振盪する。静置後乾燥濾紙にて濾過し、硝子電極 P. H. 計にて P. H. を測定する。結果は次に示す通りである。

Binary system		MnO 5% add.	MnO 10% add.	FeO 10% add.	MnO 10% FeO 20% MgO 10% add.
CaO·SiO ₂	10.7	10.2 ₅	10.2 ₅	10.2	10.0 ₅
3CaO·2SiO ₂	11.0	10.9	11.2 ₅	11.8 ₅	10.4
2CaO·SiO ₂	11.4 ₅	12.2	12.2	11.6	不定 (9.5 ~ 11 位)
3CaO·SiO ₂	12.2	12.9	13.0 ₅	13.5	12.9 ₅

Fig. 1 はその結果を示す。これを見ると 2 元系では溶出液の P. H. は塩基度に直線的に変化している。それ故 CaO-SiO₂ のみの 2 元系であれば応用できそうである。併し MnO が加わると様子が変わつてきて、塩基度 1 位の所では 2 元系より P. H. 値が低い、塩基度が高くなると 2 元系より高くなつていく。これは MnO 5% でも Mn 10% でも同じ傾向をもつている。故にこの

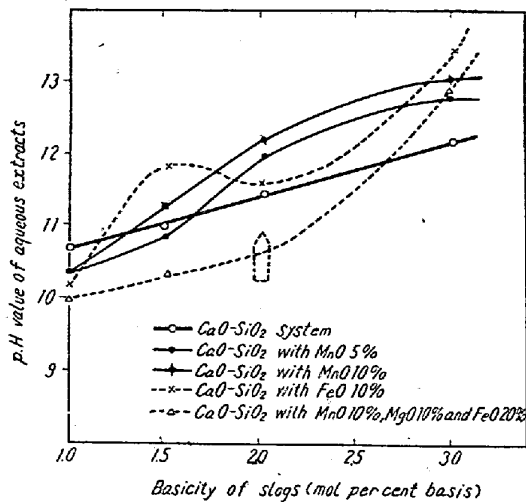


Fig. 1. Relations with basicity of slags and P. H. value of their aqueous extracts.

範囲の MnO が加わったものは同様の傾向を示すものと考えてよからう。但し 10% の方が値が高くなっている。

所で問題なのは FeO であつて図に見る通り曲線が滑かではなく波を画いて変動している。尤も FeO は第一鉄より作製したのであるが、それでも純粋のものは得難いのであるが、この変動は FeO の純度でなくて、その性質とか挙動とかに基ずくと考えられる。図より分る通り FeO は PH 法を不正確にする成分である。次に FeO 20%, MnO 10%, MgO 10% 添加したものは、塩基度 2 の所で非常に不定であつた。しかもこの塩基度と P. H. 値とは何等関係がありそうに思われな程である。

結言として、CaO-SiO₂ 2 元系では応用できるように思われるが、他の共存成分特に FeO が加わると P. H. の読みを著しく変動させる。共存成分の影響は一定の法則にまとめ難いようである。

(116) 18-8 不銹鋼中非金属介在物の定量に就て (I)

(硫酸法による抽出残渣の分析結果に就て)

On the Determination of Non-Metallic Inclusions in Stainless Steels by Sulphuric Acid Method.

Hideo Higashide, et alius
住友金属工業鋼管製造所

細 田 薫
○ 東 出 秀 雄

I. 緒 言

鋼の良否を何で判定するかという事は仲々難しい問題であるが最近の傾向として、顕微鏡的検査による inclusions 或いは砂疵などの少いもの、即ち清浄度のよい鋼が要求せられる様になつた。一方従来より酸素含有量の少い鋼を造る事は製鋼上常に考慮せられる所であつて、酸素含有量の少い清浄度のよい鋼を造る事が製鋼工場における最大の目標であつた。

最近当所においても軸受鋼或いは stainless 等特殊鋼の多量生産が行われる様になり、酸素分析と共に鋼中に微量に存在する所謂非金属介在物の分析がこれ迄と違つた意味において重要視される様になり、非金属介在物の抽出方法並びに抽出残渣中の組成分析、或いは各種成分の分析法が問題となつてきた。

そこで著者等は取敢えず硫酸法によつて、現在問題になつている所の 18-8 系不銹鋼の非金属介在物の定量法について種々検討を行いつつあり、その一部は既に発表したり所であるが、その後更に多量の試料について真空熔融法による酸素分析と比較検討を行つた所、若干の興味ある現象を得たのでそれ等の結果について報告する。

II. 分 析 方 法

分析方法としては学振法に準拠せる硫酸法を採用したのであるが、試料溶解における時間の問題および溶解中における珪素のゲル化を考慮して、削片試料 30 g を採取する事とし、従つて抽出後の残渣分析に当つては吸光々度法による微量分析法を採用した。それ等の概略は Table 1~2 の如くである。

なお上記分析方法を実施するに当つての注意事項を述べれば次の如くである。

1) 熱処理条件について

試料中に Cr-carbide が存在すると酸溶解の際に不溶性残渣として残留し爾後処理即ち、飽和過マンガン酸加里による炭化物分解処理によつても分解されないで分析は失敗に終る事となる。このため予め、熱処理によつて炭化物を austenite 中に固溶させておく必要がある。

適当な熱処理条件は C 量および Ni, Cr 量によつて若干変るので常に組成を考慮して選ばなければならないが、C 0.08% 以下の 18-8 系 stainless 鋼に対しては 1100°C 前後で加熱後急冷 (ice water) するがよいと考える。実験結果によれば加熱条件の悪い場合には微量の黒色不溶残渣が認められた事がある。

2) 再現性について