

V. 実際試料中の O₂ 定量結果

実際試料の O₂ 定量結果を Table 1 に示す。真空溶融法の値とはほぼ一致し、これが充分実用に供しうることが認められる。なお、真空溶融法の値は住友金属工業の分析値である。

543.2 = 546.722 - 31 = 546.712

31 = 620.192 - 45 = 669.14

(180) 鉄鋼中の酸化鉄および酸化マンガンの抽出分離について

(鉄鋼中の非金属介在物の抽出分離に関する研究—I)

日本鋼管技術研究所 63370.
工博 井樋田 睦・石井照明・土田正治

Isolation of Oxides of Iron and Manganese in Steel. 1602 ~ 1603.
(Study on isolation of inclusions in iron and steel—I)

Dr. Mutsumi IHIDA, Teruaki ISHII and Shōji TSUCHIDA.

I. 緒 言

鉄鋼材料とそれに含有される介在物との関係については従来より多くの研究が行なわれていて、材質に対する介在物の影響はかなり明らかにされている。しかしながら鋼中に介在している酸化鉄、酸化マンガンのついては、その性質が不安定なため定量的な抽出が困難でまだ十分に解明されているとはいえない。そこで鋼中の酸化鉄および酸化マンガンを正確に定量することを目的として、まず合成介在物およびリムド鋼について検討を行なったのでそれらの問題点について報告する。

II. 合成酸化鉄 (FeO), 酸化マンガ (MnO) の各種抽出液に対する溶解度

一般に鋼中介在物の分析方法として実施されているものは酸溶解法、電解法、ヨウ素アルコール法などであるが、各々の分析方法には利点と欠点があり、分析目的により使い分ける必要がある。リムド鋼の場合には酸化鉄、酸化マンガが酸化物系介在物のなかで占める割合が非常に大きいので、リムド鋼の特性におよぼす酸素の影響を究明するためにも、それらの正確な分離定量法が必要である。酸溶解法では酸化鉄、酸化マンガが溶出するので適用できないことは、既に多くの研究によつて知られているので、適用の可能性のある電解法およびヨウ素アルコール法を用いて実験を進めることにし、まず合成した酸化鉄および酸化マンガンの各種抽出液に対する溶解度から調査した。

合成酸化鉄は特級蓆酸第一鉄をアルゴン気流中で 950°C に 2 h 加熱し、また酸化マンガは特級炭酸マンガンを真空 (10⁻³ mmHg) 中で 850°C 10 mn 加熱して作った。得られた合成試料はX線回折および化学分析により純粋であることを確認した後、Table 1 の各抽出液に対する溶解度実験に使用した。

Table 1 の実験より、各抽出液に対して酸化鉄はいずれの方法でも比較的安定であるが、酸化マンガはヨウ素アルコール液中でのみ比較的安定である。また実際試料 (リムド鋼) についても両方で分析を行ない比較したところ、電解法は明らかに酸化マンガが低値になる。従つて酸化鉄、酸化マンガ、特に酸化マンガを完全な状態で抽出するためにはヨウ素アルコール法が適していることがわかつた。

III. 電解抽出法の問題点

電解して介在物を分離する方法では、学振法といわれるクリンガーゴッホ式電解法が一般に用いられている。しかしいずれの方法でも試料が不均一に溶解するときは正確な結果を得られないことがわかつた。特にリムド鋼では鋼試料の表面が不均一に溶解し FeO の介在物が異

Table 1. Solubility of synthetic wüstite (FeO) and manganosite (MnO) in several kinds of solution for isolation of non-metallic inclusions.

Kind of solution	Time of isolation (h)	Recovery of wüstite (%)	Recovery of manganosite (%)	Remarks
12% I ₂ methanol	3	100	100	In pure nitrogen
	6	100	98.3	
	9	96.3	69.9	
	24	95.9	60.5	
4% FeSO ₄ 3% (NH ₄) ₂ SO ₄ 2% FeCl ₂ 1% NH ₄ -Citrate	8	100	3.5	In air
	24	96.8 96.6	58.7 0.7	
15% Na-Citrate 1.2% KBr 0.6% KI	8	96.8	58.7	In nitrogen
	24	96.6	0.7	
5% Na-Citrate 1.2% KBr 0.6%	8	100	79.7	In nitrogen
	24	100	4.2	
5% Na-Citrate 0.2N HCl	8	100	2.8	In nitrogen
	24	100	1.1	

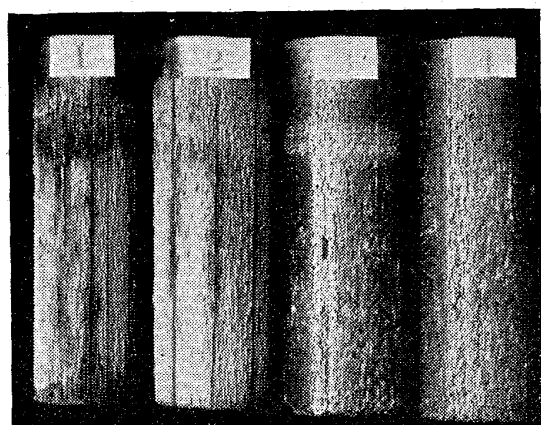


Photo. 1. Appearance of surface of specimens (rimmed steel) after electrolytical isolation.

Table 2 Results of analysis of wüstite (FeO) %in rimmed steel.

Specimen	Iodine-methanol isolation	Electrolytical isolation
No. 1, 2	0.004	0.003
No. 3, 4	0.008	0.117

Table 3. Influence of atmosphere during drilling of specimens (Results of analysis of non-metallic inclusions).

Atmosphere during drilling	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO(%)	MnO(%)	CaO(%)	O ₂ (%)	Vacuum fusion
Argon	0.004	0.009	0.015	0.024	0.015		0.015
Air	0.004	0.009	0.032	0.024	0.019		

常な高値を示す場合がある。例えばリムド鋼 2 種 No. 1, 2 (C 0.17, Si tr, Mn 0.40, P 0.030, S 0.030) No. 3, 4 (C 0.08, Si tr, Mn 0.30, P 0.030, S 0.030) を 15% Na-Citrate + 1.2% KBr + 0.6% KI の電解液を用い、クリンガーコップ式電解装置で電流密度 D. C 15 mA/cm², 時間 24 h の条件により電解抽出したところ、Photo. 1 に示すように試料 1, 2 は比較的一様に溶解しているが、試料 3, 4 は表面電位が不均一で多数の浸食孔が観察される。

Table 2 より No. 1, 2 は FeO の分析結果がヨウ素アルコール法とよく一致しているが、No. 3, 4 は電解法が非常に高い値を示している。この場合真空溶融法による酸素分析値と比較して、ヨウ素アルコール法の方が妥当な値であり、電解法の方が異常値であることがわかった。この原因は No. 3, 4 の方が鋼表面の電気化学的な溶解性の違いが大きいため、試料の溶解に伴って介在物とともに地鉄も脱落するためである。脱落した地鉄は通電されているときにくらべて電解液中ではほとんど溶解しないことは明らかであり、これが FeO として定量されるので介在物組成から計算した酸素量を高くする。以上の理由により、リムド鋼においては電解抽出法を適用できない試料があることがわかった。またキルド鋼の場合にも同じような傾向を示すものがある。

IV. ヨウ素アルコール法の問題点

本法による分析結果を電解法の結果と比較したところ常に SiO₂ が高く出ていることを見出した。そこで原因を種々検討した結果、試料の溶解にあたり試料とガラス容器の底部が摩擦し、ガラスから SiO₂ が混入していることがわかった。そこで試料の溶解容器を Fig. 1 のように改良し、試料を棚の中で溶解するようにしたところ、ガラス容器からの SiO₂ を低くかつ一定に抑えることができた。

V. 試料採取法について

ヨウ素アルコール法による分析で溶解時間を速くするためには削り粉を使用するのが良いが、切削中の発熱による空気酸化は無視できないので、これを防ぐためにアルゴン雰囲気中で採取する方法を試みて良い結果を得た。それらの結果を Table 3 に示す。なお使用した試料はリムド鋼で成分は C 0.08, Si tr, Mn 0.30, P 0.030, S 0.030 である。

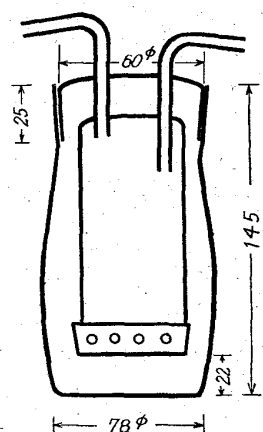


Fig. 1. Flask for isolation by using iodine-methanol method.

IV. 結 言

リムド鋼中の介在物、特に FeO, MnO を完全な形で分離抽出する方法を見出すために電解法とヨウ素アルコール法を適用し、電解法は試料の表面電位の著るしく不均一なものは適用できないことを指摘した。一方ヨウ素アルコール法では改良容器を使用して良い結果を得たので、FeO, MnO の抽出には電解法よりヨウ素アルコール法が優れていることを明らかにした。またアルゴン気流中で削り試料を採取することにより、試料の酸化を防ぎ良好な結果を得た。