

Table 3. Oxide contents in the sample shown in Table 2.

Sample number	Method of analysis	Number of trials	Oxide contents (ppm)					Total oxygen (ppm)	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	by residue analysis	by vacuum fusion
1	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	6	13.3	16.1	4.5	4.0	3.8	17.8	19
		2	13.0	15.1	1.3	0	0	14.3	
2	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	26.1	21.7	33.6	6.7	7.9	35.6	32
		1	24.0	20.6	9.4	tr.	4.8	26.1	
3	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	25.2	20.8	22.4	5.3	3.8	30.6	29
		1	23.5	18.9	9.0	tr.	1.6	23.9	
4	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	28.0	16.6	35.0	12.4	4.8	34.8	—
		1	28.0	36.5	11.2	5.3	4.1	37.1	
5	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	23.8	17.2	27.4	6.7	5.7	30.2	31
		1	22.9	16.6	6.3	4.9	3.2	23.5	
6	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	6	7.3	12.3	13.9	2.7	4.1	14.7	13
		2	7.9	12.7	8.5	0	0	12.1	
7	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	20.3	16.8	27.8	8.0	6.0	28.6	—
		1	16.7	17.8	27.4	0	3.2	24.4	
8	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	17.1	15.9	24.2	8.9	5.4	25.7	25
		1	13.0	14.7	7.2	0	2.2	16.1	
9	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	34.2	25.7	26.5	16.4	17.1	45.3	43
		1	32.3	24.0	10.8	11.1	7.9	35.9	
10	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	30.8	25.1	10.8	8.0	6.0	34.3	36
		1	28.9	23.2	4.5	4.4	2.9	29.2	

I₂-MeOH: proposed method, hot-HNO₃: hot-HNO₃ method,
hot-H₂SO₄: hot-H₂SO₄ method.

物の定量法を検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

1. 分析に用いる試料の組織を、ペイナイト、もしくはトルースタイトのごとき、フェライト+微粒カーバイドにすると、定量操作は容易となり、ほぼ満足すべき定量値が得られる。

2. 分析操作を次のごとく改良した。

(1) 試料の溶解は、削試料を用いて 60°C 以下の加温溶解を行なう。

(2) 残渣中の磁性成分は、ビニールで被覆したマグネットを、ヨードメタノール液中に浸して行なつて、分離を容易とする。

(3) 残渣中の窒化物は、アルカリ洗浄によつて除去する。

3. 上述の操作により NBS 標準試料鋼、および Cr 鋼中の酸化介在物を抽出定量して、満足すべき結果を得ることができた。

残渣の物理的手段による定性ならびに若干の定量法の改良については、今後検討すべき問題である。

文 献

- 1) J. E. GARSIDE et al.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 185 (1957), p. 95~103
- 2) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (昭和 38 年), p. 138~143 (日刊工業新聞社)

- 3) W. KOCH et al.: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1956), p. 279~286
- 4) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (昭和 38 年), p. 148~149, [日刊工業新聞社]

543.402.5:542.944.103:546.3-31

669.15782-198

(205) フェロシリコン中の酸化物定量
について

東北特殊鋼

菅野 清・大沼 光輝

東北大学金属材料研究所 理博 後藤 秀弘

Determination of Oxide in Ferro-Silicon. 7P2111~2114

Kiyoshi KANNO, Kōki ŌNUMA
and Dr. Hidehiro GOTŌ.

I. 緒 言

従来フェロシリコン中の酸化物定量に関する研究は少ないが、これらの報告^{1)~3)}によると、試料粒度、塩素化温度などについて、なお研究の余地が認められる。

著者らは本定量における試料粒度、塩素化温度ならびに時間について、系統的な研究を行ない、工業的に十分

利用可能な方法を確立しつつある。

本報はこれらの研究について述べたものである。

II. 実験装置および操作

本法の装置はガス清浄部と、塩素処理用反応管よりなる。

ガス清浄部は、ポンベよりの塩素ガスおよびアルゴンガス中に含まれる微量の酸素と水分を除去する目的で、塩化カルシウム、濃硫酸、砂糖炭管、再脱水用として濃

Table 1. Chemical composition of high Ca and Low Ca Fe-Si. (%)

No.	C	Si	Al	Ca
A-1	0.02	76.40	0.13	2.07
// 2	0.01	76.80	0.19	2.34
// 3	0.01	77.20	0.15	1.86
// 4	0.02	76.60	0.11	1.60
// 5	0.02	65.00	0.20	2.37
// 6	0.02	58.10	0.26	5.28
// 7	0.02	59.00	0.24	4.20
// 8	0.03	62.40	0.41	2.34
// 9	0.03	73.64	0.21	1.38

No.	C	Si	Al	Ca
B-1	0.04	75.40	2.05	0.32
// 2	0.06	63.40	1.27	0.16
// 3	0.03	76.48	0.51	0.05
// 4	0.04	75.27	1.18	0.16
// 5	0.03	77.36	2.25	0.53
// 6	0.02	75.24	1.23	0.26
// 7	0.15	75.76	1.98	0.26
// 8	0.35	77.77	2.23	0.58

硫酸、五酸化燐を連結したものである。

塩素処理用反応管には、 $\phi 50 \times 500$ mm の透明石英管を使用し、末端に昇化物捕集用の大きな瓶をおき、その先に濃硫酸の洗瓶を連結した。

試料処理には石英皿 (35×200 mm) を使用し、管内温度測定用の熱電対は、その上部にくるようにした。

本法において特に改良したのは、試料容器として、通常石英ボートを使用するが、フェロシリコンの場合は小粒子であるため、石英ボートでは試料が重畳して塩素ガスの浸透が困難であるので、石英皿に改めた点である。

残渣処理はまずクエン酸アンモン (5%) に抽出し、シリカゲルを除き、灼熱灰化して全残渣を求めた。次に炭酸ソーダとピロ硫酸カリにより溶融し、微酸性にして酸化物の定量溶液とした。これより Si, Al, Fe, Mn, などを吸光光度法によつて定量した。

III. 供 試 料

供試料の化学成分は Table 1 に示すとおりである。試料 A-1~9 は高カルシウムフェロシリコン、試料 B-1~8 は低カルシウムフェロシリコンである。

IV. 分析条件の検討

1) Ca の塩素化について

供試料中には、Ca が 0.1~5.0% 含有されているが、これがいかなる挙動を示すか、試料 A-6 5.28% Ca, A-9 1.38% Ca によつて、600°C および 700°C でそれぞれ 2 hr 塩素化を行なつて検討した。その結果、何れの温度においても塩素化前の Ca とほぼ同一の値がえられたので、Ca は塩素化によつて変動しないことを確

Table 2. Influence of temperature and time in the chlorine method and fineness of sample.

Sample No.	Fineness of sample	Temperature of chlorination	Time of chlorination	Residue analysis %			Total oxygen %	
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion method
A-9	mesh	°C	hr					
	6-8	350	2	0.3120	0.0184	0.0192	0.1778	0.029
	6-8	500	2	0.0485	0.0094	0.0043	0.0310	
	6-8	600	2	0.0444	0.0123	0.0031	0.0299	
A-9	6-8	700	2	0.0459	0.0036	0.0023	0.0264	
	1-4	600	2	0.0230	0.0100	0.0011	0.0171	0.029
	4-6	600	2	0.0510	0.0066	0.0020	0.0304	
	6-8	600	2	0.0444	0.0123	0.0031	0.0299	
A-9	10-12	600	2	0.0543	0.0119	0.0026	0.0349	
	6-8	600	1	0.0487	0.0121	0.0027	0.0320	0.029
	6-8	600	2	0.0444	0.0123	0.0031	0.0299	
	6-8	600	3	0.0461	0.0107	0.0012	0.0286	
B-1	6-8	350	2	0.1000	0.0145	0.0025	0.0604	0.039
	6-8	500	2	0.0699	0.0166	0.0004	0.0458	
	6-8	600	2	0.0631	0.0139	0.0010	0.0400	
	6-8	700	2	0.0624	0.0114	0.0008	0.0387	
B-1	1-4	600	2	0.1677	0.0137	0.0026	0.0955	0.039
	4-6	600	2	0.0582	0.0126	0.0014	0.0361	
	6-8	600	2	0.0631	0.0139	0.0010	0.0400	
	10-12	600	2	0.0731	0.0199	0.0020	0.0484	

認した。

2) 塩素化温度について

塩素ガス流量 500 ml/min, 粒度 6~8 mesh, 塩素化時間 2 hr とし, 温度を 350°, 500°, 600°, 700°C の 4 段階にわけて実験を行なった。その定量結果を Table 2 に示す。

SiO₂ は 350°C においては A, B 両試料とも高値を示している。残渣を観察すると綿状で表面は白いが内部は黒くなっている状態がみられた。これは温度が低いために, 金属状 Si が塩素化されずに残留し, これが SiO₂ として定量されたためと考える。500°, 600°, 700°C においてはほぼ完全に塩素化され, 定量値も一定値を示した。

Al₂O₃, FeO は 350°C において, SiO₂ と同様に顕著ではないが高値を示す傾向が認められた。ただ 700°C において Al₂O₃ が低値を示したのは, 塩素により侵されたためと考える。これらの結果から, 安定性のある塩素化温度として, 600°C を採ることとした。

3) 粒度について

塩素ガス流量を 500 ml/min, 温度を 600°C, 塩素化時間を 2 hr として, 粒度を 1-4, 4-6, 6-8, 10-12 mesh の 4 段階にわけて実験を行なった。その結果を Table 2 に示す。

4-6, 6-8 mesh の 2 粒度については, 酸化物量はおおむね同一値を示した。しかし 10-12 mesh は少し高値を示した。

1-4 mesh の場合は, 他の 3 粒度と比較し, 試料によつては大きなバラッキを示した。

以上により, 粒度は 6-8 mesh とした。

4) 塩素化時間について

塩素ガス流量を 500 ml/min, 粒度を 6-8 mesh, 塩素化温度を 600°C として, 塩素化時間を 1, 2, 3hr の 3 段階にわけて, 実験を行なった。その結果を Table 2 に示す。

これによると塩素化は約 1 hr で完了しているが, 余裕をとつて 2 hr とした

V. 実験結果の検討

1) 本法を再現性について

A-4 の中間部から採つた試料を, IV において決定して塩素化条件によつて 10 回の再現性試験をおこなつた結果は, Table 3 に見るとおり, ややバラッキを示したがこの酸化物の値から算出した酸素量の値は, 平均値 0.0067%, 標準偏差 0.00087, 変動係数 12.0 で, かなりの再現性のあることが認められた。

2) 偏析について

本来フェロシリコンは成分偏析が大きい合金であるがこの点について検討を行なった。A, B 両試料のブロックを 3 こづつえらび, その上・下面のスラグなどの付着物を除去したのち, 上層部, 中間部, 下層部の 3 つにわけ, その各部について, IV の条件にしたがつて分析を行なった。その結果を Table 4 に示す。これによると, A 試料は上, 中, 下の差はあまりなく, B 試料は上, 下と中間部の差は大であった。

3) ガス分析法による酸素値との比較

i) 1) に使用した試料と同一の試料を, ガス分析法

Table 3. Reproducibility test of chlorine method.

Sample No.	Residue analysis (%)			Total oxygen (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion
A-4	0.0127	0.0024	0.0010	0.0080	Aver. 0.0074 (n=10)
//	0.0080	0.0024	0.0010	0.0050	
//	0.0095	0.0020	0.0015	0.0062	
//	0.0121	0.0023	0.0008	0.0077	
//	0.0087	0.0026	0.0010	0.0060	
//	0.0112	0.0020	0.0010	0.0070	
//	0.0081	0.0024	0.0006	0.0055	
//	0.0114	0.0024	0.0008	0.0073	
//	0.0106	0.0019	0.0008	0.0067	
//	0.0112	0.0024	0.0012	0.0073	

Table 4. Oxide distribution in Fe-Si.

Sample No.	Zone of sample	Residue analysis %			Total oxygen %	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO		Mean value
A-1	upper	0.0368	0.0056	0.0047	0.0230	0.0196
	middle	0.0270	0.0049	0.0008	0.0168	
	lower	0.0313	0.0047	0.0012	0.0190	
A-3	upper	0.0582	0.0034	0.0020	0.0327	0.0205
	middle	0.0207	0.0034	0.0008	0.0127	
	lower	0.0262	0.0043	0.0009	0.0160	
A-4	upper	0.0120	0.0024	0.0017	0.0078	0.0063
	middle	0.0101	0.0024	0.0010	0.0066	
	lower	0.0085	0.0019	0.0008	0.0056	
B-2	upper	0.1875	0.1429	0.0090	0.1663	0.1035
	middle	0.0794	0.0152	0.0014	0.0494	
	lower	0.1562	0.0220	0.0051	0.0948	
B-5	upper	0.2325	0.2455	0.0052	0.2395	0.1247
	middle	0.1178	0.0081	0.0020	0.0664	
	lower	0.1165	0.0133	0.0026	0.0684	
B-6	upper	0.1633	0.0225	0.0166	0.1005	0.1058
	middle	0.0952	0.0066	0.0027	0.0540	
	lower	0.1377	0.1892	0.0051	0.1629	

によつて定量した酸素値は Table 3 に示す通り, 10 回の平均値は 0.0074% であつて, 本法による酸素値 0.0067% とほぼ一致した。

ii) Table 1 の供試料につき, 各試料ブロックの上, 中, 下層の 3 部分から, 各等量の試料を採つて混合したのち, これを塩素法と真空溶融法によつて定量を行なった酸素値は, Table 5 に示すように一部を除いて, ほぼ一致していた。

VI. 結 言

以上に述べた Fe-Si 合金中の塩素法による酸化物定量の研究を要約すると次のとおりである。

Table 5. Results of oxygen-analysis by chlorine method and vacuum fusion.

Sample No.	Residue analysis (%)			Total oxygen (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion
A-1	0.0309	0.0051	0.0009	0.0189	0.018
〃 2	0.0181	0.0033	0.0008	0.0113	0.015
〃 3	0.0353	0.0043	0.0009	0.0208	0.025
〃 4	0.0107	0.0024	0.0017	0.0072	0.006
〃 5	0.0178	0.0038	0.0010	0.0114	0.005
〃 6	0.0033	0.0066	0.0008	0.0050	0.003
〃 7	0.0071	0.0058	0.0008	0.0066	0.007
〃 8	0.0156	0.0068	0.0013	0.0114	0.008
B-1	0.0681	0.0152	0.0014	0.0434	0.039
〃 2	0.1248	0.0550	0.0041	0.0928	0.113
〃 3	0.0398	0.0045	0.0009	0.0233	0.025
〃 4	0.1422	0.0081	0.0023	0.0793	0.042
〃 5	0.1449	0.1378	0.0023	0.1420	0.108
〃 6	0.1421	0.0576	0.0042	0.1030	0.123
〃 7	0.0491	0.0130	0.0010	0.0284	0.025
〃 8	0.1830	0.1218	0.0042	0.1548	0.118

- (1) 試料粒度は 6~8 メッシュがよい。
 (2) 安定性のある塩素化条件は、温度が 600°C、時間は 2 hr である。
 (3) 本法と真空溶融法による酸素値は、ほぼ一致している。

なお Fe-Si 合金は、一般にスラグが巻込まれているばかりでなく、前述のように上、中および下層部においても酸素値に差があるので、あるロットの代表酸素値を求めるには、これらのことを考慮にいたしたサンプリングによらなければならない。

文 献

- 1) 森脇: 学振19委, 1628, p. 1~11
- 2) 武藤: 鉄と鋼, 16 (1930), p. 428~436
- 3) 後藤, 武山: 金属学会講演概要 (昭和39年度春期大会), p. 139

Table 1. Chemical composition of samples.

Component Mark	C (%)	V (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	N		V. F. O (%)
							Sol N (%)	Insol N (%)	
V 1	0.06	0.001	0.055	0.01	0.005	0.007	0.001	0.001	0.004
V 2	0.05	0.014	0.060	0.01	0.005	0.009	0.001	—	0.003
V 3	0.05	0.052	0.050	0.02	0.007	0.010	0.001	0.001	0.003
V 4	0.05	0.105	0.047	—	0.005	0.009	0.001	0.002	0.005
V 5	0.05	0.530	0.058	0.01	0.005	0.009	0.011	0.005	0.003
V 6	0.04	1.05	0.064	—	0.005	0.009	0.000	0.002	0.002
V 7	0.08	0.014	0.010	—	0.005	0.009	0.002	—	0.003
V 8	0.08	0.049	0.016	0.02	0.007	0.010	0.001	0.001	0.002
V 9	0.09	0.100	0.055	0.01	0.005	0.009	0.001	0.001	0.002
V10	0.08	0.520	0.059	0.01	0.003	0.008	0.001	0.004	0.001
V11	0.07	1.01	0.017	0.01	0.005	0.007	0.000	0.004	0.001
V12	0.19	—	0.012	0.01	0.005	0.007	0.006	0.001	0.002
V13	0.19	0.012	0.012	0.01	0.005	0.005	0.003	—	0.001
V14	0.19	0.051	0.012	0.01	0.005	0.007	0.002	0.004	0.001
V15	0.19	0.099	0.011	0.02	0.005	0.007	0.003	0.003	0.003
V16	0.19	0.500	0.013	0.02	0.005	0.006	0.001	0.006	0.003
V17	0.18	1.09	0.013	—	0.005	0.005	0.001	0.004	0.002

(206) 鋼中バナジウム炭窒化物の抽出分離法に関する研究

八幡製鉄所, 技術研究所 No. 64368

工博 武井格道・〇島田春夫・武田哲雄

Study on the Isolation of Vanadium Carbonitride From the Steel. pp2114~2116

Dr. Tadamichi TAKEI, Haruo SHIMADA and Tetsuo TAKEIDA.

I. 結 言

最近、各所で鋼中に存在する析出物の挙動などを他の組織と併せて検討し、これらの研究を實用鋼の品質向上や新製品の開発研究に役立てようとする機運が生じている。したがって当所においてもこれら析出物の挙動を系統的に調査し応用研究面に積極的に利用する目的で、今回はVから構成される析出物に注目し、まずその析出物を地鉄から分離する方法をいろいろ検討することにした。このさいとくに定電位電解法と定電流電解法を比較検討することにした。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

試料は雰囲気溶解炉で溶製したもので、鋼塊の大きさは 43mmφ×90mm (重量 1 kg) でこの鋼塊を 1200°C で 1 hr, 保定した後直ちに圧延し、厚さ 3.8mm の鋼板としそのまま空冷した。仕上り温度は平均して約 990°C ($\sigma=17^\circ\text{C}$) で冷却速度は約 4~7°C/sec であつた。これらの試料の化学組成は Table 1 に示す通りである。なおその顕微鏡組織はいずれもパーライト+フェライトないしフェライトであつた。

2. 実験方法ならびに結果

(1) 熱延板中の炭窒化物の抽出分離の検討

Table 1 のようにV量とC量を変えた場合に熱延ままの状態では炭化物、窒化物の挙動がどのように変化するかを調査するためには、これらを地鉄から完全に分離してその挙動を検討するのが最も望ましい。このような要求