

Table 3. Spectral line intensity of Al in molten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag.

Sample No.	Composition (%)			Intensity (volt/mol)	Sample No.	Composition (%)			Intensity (volt/mol)
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A-1	0	80	20	7	B-1	70	25	5	58
2	10	70	20	12	2	65	25	10	52
3	20	60	20	17	3	55	25	20	40
4	30	50	20	24	4	45	25	30	37
5	40	40	20	37	5	35	25	40	28
6	50	30	20	39	6	25	25	50	21
7	60	20	20	43	C-1	40	55	5	44
8	70	10	20	47	2	15	55	30	33
9	80	0	20	54	3	5	55	40	19

Table 3の結果を得た。これによると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または SiO<sub>2</sub> 濃度が高いほど Al の単位スペクトル線強度は大となり逆に CaO 濃度が高いほど Al の単位スペクトル線強度は小になっている。したがって溶滓中 Al イオンの形態が少なくとも高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または高 SiO<sub>2</sub> 組成と高 CaO 組成とで異なることは推定できたが、本手法によるとさらに静電引力により結合している相手イオンの種類、相互結合数の差およびこれら各種イオン対の共存率によっても測定値に差を生じてしまうので組成面から Al イオン自身の形態を明確に区分することにはむしろ精密すぎる結果をもたらすことになった。しかしこのことは逆に本手法を十分に活用すると複雑な系をなしている溶滓中イオン（または凝固滓中元素）の構造解析も定量的な域まで可能になることを示すので本手法の特徴ある活用方向をあらわしているともいえよう。

### V. 結 言

発光分光分析法を応用して 2~3 の滓の構造解析を行ない本手法の利用価値を検討した。その結果溶融滓および凝固滓中個々のイオンおよび元素の形態変化を始めとしてそれぞれの場合の結合相手および相互結合数の変化などが本手法で推定できる見通しを得た。しかも本手法はスラグ構成元素全部の推移を同時観察できる特徴をもっているので解析方法を工夫するとさらに異色ある利用面が見出せるはずである。ただしスラグの構造は温度に強く左右されるので、今後本手法をさらに活用してゆくためには発光時の温度測定および自在な温度制御の操作面の改善努力もぜひ必要と考える。

### 文 献

- 1) 阿部, 山田, 原田: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 788
- 2) 阿部, 山田, 原田: 分光研究, 投稿中
- 3) O. A. ESIN & B. M. LEPINSKII: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R., 91 (1953), p. 1187

## (98) ヨウ素アルコール法による超快削鋼中の酸化物系介在物の定量について

大同製鋼, 中央研究所

工博 梶山太郎・加藤剛志・○柳田 稔

### On the Determination of Oxide Inclusion in Leadloy Steel by Alcoholic Iodine Method.

Dr. Tarō SUGIYAMA, Kōsi KATŌ  
and Minoru YANAGIDA.

### I. 緒 言

低炭素, 低珪素であり, マンガン, 硫黄, 燐, 鉛を含有するいわゆる超快削鋼の性質に酸素の含有量および存在状態がおよぼす影響が極めて大きいと認められることはすでに報告したが, 本報告においてはその酸素の存在状態および含有量を正確に求める一方法としてヨウ素アルコール法の適用について検討した結果を述べる。

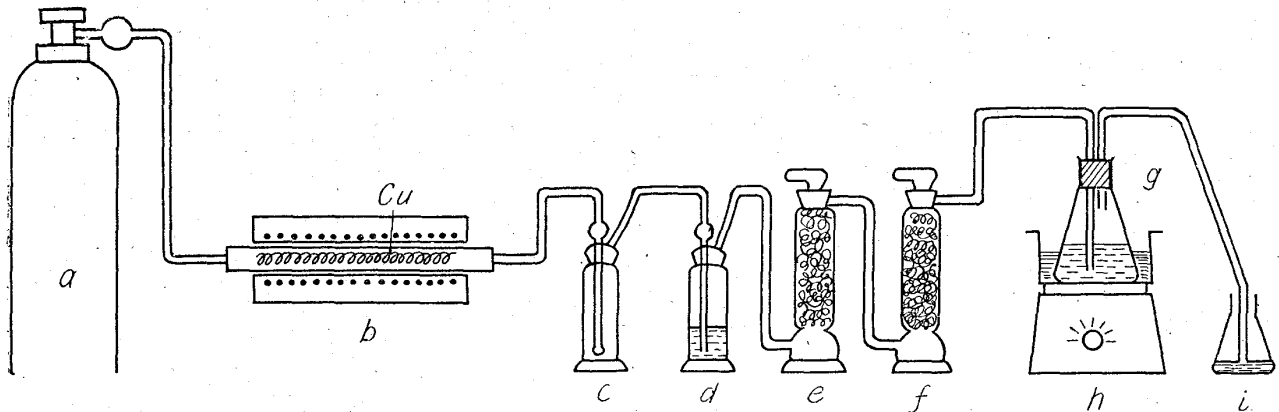
この鋼種の酸化物系介在物は酸溶解法によつては定量的に抽出できなかつたが, これは FeO, MnO 系の介在物が酸に不安定のためと思われる。

ヨウ素アルコール法はリムド鋼などの FeO, MnO に富む酸化物系介在物の抽出によく用いられているが, この超快削鋼は硫黄およびマンガンの含有量が高いことが特徴で, 介在物としてもマンガンの硫化物が主体であるので, 本実験ではこのように多量の MnS の共存下における MnO をいかにして分離し, 定量するかが重要な問題となつた。

ROONEY<sup>2)</sup> その他の文献によればヨウ素アルコール溶液中における MnO, MnS の溶解度に関しては試料分解時における溶液の温度および攪拌持続時間が大きな影響を与えることが明らかにされているので, 本実験においてもこれらの点を中心に検討を進め, 超快削鋼の酸化物系介在物の定量方法を求めた。

### II. 実験装置および操作

実験は主として学振編「鉄鋼迅速分析法」<sup>3)</sup>のヨウ素アルコール法(簡便法)に準じて行なつた。すなわち, 試料を窒素気流中でヨウ素のメチルアルコール溶液中に溶解し, 残渣を濾過し, メチルアルコールで洗浄後灰化して酸化物量を求め, 酸化物の組成は化学分析によつて定量した。



(a) Nitrogen bottle. (b) Reaction furnace. (c) Vacant bottle. (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (e) Soda lime. (f) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (g) Flask for decomposition of sample. (h) Magnetic stirrer. (i) Methyl alcohol bottle.

Fig. 1. Apparatus for alcoholic iodine method.

Table 1. Analysis of nitrogen gas.

Makers	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (mg/l)
A	99.997	0.0024	0.003
B	≥99.99	≤0.0012	≤0.018

装置は窒素ガス清浄装置と試料溶解装置からなり、その概要は Fig. 1 に示す通りである。窒素ガス清浄装置は窒素ガス中の不純分としての酸素を除去するのが目的で、水素ガス気流中にて還元し活性化した銅網を利用した。窒素ガスは市販品を用いたが、その成分は製造業者の分析結果によれば Table 1 の通りである。今回の実験では検討の結果、A社の製品を使用することにした。このうち、不純分としての酸素および水分はともに除去が必要がある。水分の除去については学振法と同様、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いたが、酸素については学振法では装置、操作ともやや、煩雑であるので検討の結果、還元銅を使用することにした。その方法は Fig. 1 において窒素容器を水素容器に換え、水素気流中にて約 500°C で銅網を還元し、冷却後、ふたたび、窒素と水素とを取り換えて定量を行なうようにした。なお、この場合にも銅網は約 500°C に加熱した。Photo. 1 に定量に使用した直後の銅網の状態を示した。写真において窒素は (A) の側より入り、(C) の側に出てくるわけであるが (A) と (B) の間に変色して明らかに酸化されたことがわかる。

試料溶解装置は 750 ml の三角フラスコに窒素ガス導入管および排気管をゴム栓により取付け、排気管の先端はメチルアルコール中に浸け、空気の侵入を防いだ。

操作としては窒素ガス中の不純分酸素の除去法を除い

Table 2. Chemical composition of samples.

Samples	Chemical composition (%)					
	C	Si	Mn	P	S	Pb
Leadloy steel	0.10	<0.03	1.00	0.070	0.30	0.25
Rimmed steel	0.18	<0.03	0.47	0.018	0.04	—

て、学振法と大差がないので省略するが、試料については原則として分析に供する直前に削り出した削り粉を用いることとし、採取量は 10gr とした。

### III. 供 試 料

供試料は本実験の主対象である超快削鋼の他、予備実験用として、とくに、ヨウ素アルコール法に対して問題がないといわれるリムド鋼も用いた。Table 2 に実験に供した超快削鋼 (Pb-S 系快削鋼) とリムド鋼の化学成分を示した。

### IV. 試料分解時間および攪拌時間について

#### (1) リムド鋼試料の場合

装置および操作の試験を兼ねてまず、リムド鋼試料の酸化物系介在物の定量を試み、その結果より算出した酸素量について真空溶融法による値と比較検討した。得られた結果は Table 3 に示す通りで、真空溶融法の値とよい一致を示し、装置ならびに操作ともに問題はないことが認められた。とくに窒素ガス清浄装置に銅網を用いても差し支えないことが確認できたわけで、これは装置、操作の簡易化に役立った。また、同一試料による 3 回の繰り返し定量結果もかなりよく一致し、本定量法が

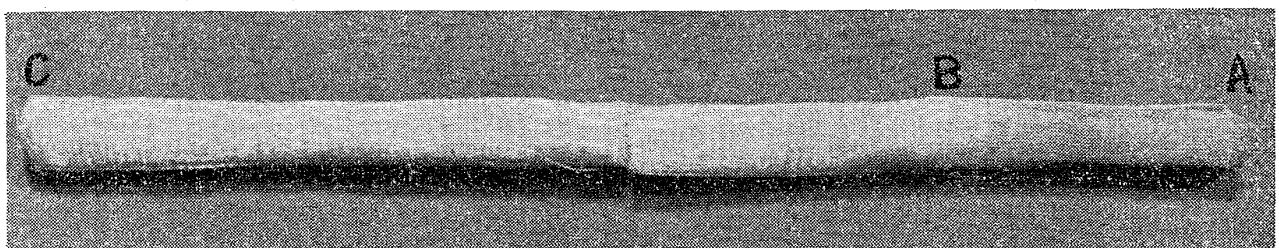


Photo. 1. Cu net.

Table 3. Results of rimmed steel.

Sample	Residue analysis (%)				Total oxygen (%)	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Alcoholic Iodine	Vacuum Fusion
Rimmed steel	0.003	0.002	0.021	0.027	0.013	0.013
	0.005	0.003	0.020	0.033	0.016	
	0.004	0.002	0.025	0.030	0.015	

リムド鋼に対し、安定した定量法であることが確認された。なお、この実験における試料分解温度は約 70°C、攪拌時間は 3 hr に一定した。

(2) 超快削鋼試料の場合

リムド鋼試料については上述のように酸化物系介在物の分離抽出条件を変化させて検討しなかつたが、超快削鋼については、はじめにも述べたように多量に存在する MnS が MnO の定量に大きな影響を与えることが考えられるので、主としてこの点に焦点を絞り、いかにして微量の MnO を多量に共存する MnS から定量的に分離抽出するかについて検討した。その問題点は文献<sup>2)</sup>および、筆者らの経験から主として試料分解温度ならびに攪拌時間であることがわかつたので、これらの条件をそれぞれ変えて組み合わせ、検討を進めた。試料分解液の温度については特に加熱しないで常温のままの場合と約 70°C (ヨウ素アルコール溶液がほぼ沸騰している状態)に加熱した場合とについて、また、攪拌時間についてはリムド鋼で利用した 3 hr と、その前後の 1 および 6 hr の 3 種類を選び、それぞれの条件を組み合わせ、かつ、同一の試料について酸化物系介在物の定量を行なつた。得られた結果を括めると Table 4 に示す通りである。すなわち、各分離抽出条件において SiO<sub>2</sub> および

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほとんど一定の値を示しているが、FeO および MnO の定量値は分離抽出条件に大きく左右されることが認められる。とくに MnO についてはいちじるしい。

このような現象の原因を明らかにするために分離抽出した残渣中の Mn の存在形態について調査した。すなわち、化合物状態の Mn をできるだけ完全に分離抽出するために電解抽出法を利用して、残渣を抽出して乾燥後、X線回折および化学分析を行なつた。その結果、残渣中の Mn はそのほとんどが MnS であることがわかつた。したがつて Table 4 の室温において抽出を行なつた場合の MnO 定量値のたかいことは未分解の MnS が残渣中に残留したためと考えられる。こういういみで、室温抽出の場合の定量値は真空溶融法の定量値からみてもいずれも極端に高すぎる値で問題がある。また、70°C 加熱の場合も攪拌時間 1 hr ではやはり、未分解の MnS の残留が考えられる。3 hr 以上では真空溶融法との一致もよく、実用できるとみなされる。なお、条件により、FeO の値も若干、変化しているがこれについても、わづかではあるが、Mn 同様、硫化物の存在が確かめられており、これが温度および時間の影響で変化したものと考えられる。

以上の結果から超快削鋼中の酸化物系介在物のヨウ素

Table 4. Influence of stirring condition on determining result.

Temp. at water bath	Time of stirring (hr)	Total residue (%)	Residue analysis (%)				Total oxygen (%)	
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Alcoholic iodine	Vacuum fusion
Room temp.	1	0.54	0.011	0.006	0.030	0.450	0.117	0.018
	3	0.57	0.007	0.008	0.023	0.495	0.124	
	6	0.32	0.008	0.005	0.018	0.265	0.071	
70°C	1	0.17	0.010	0.004	0.018	0.133	0.042	
	3	0.08	0.007	0.005	0.015	0.044	0.019	
	6	0.07	0.006	0.005	0.014	0.040	0.018	

Table 5. Oxide determinations on the leadloy steels.

Sample No.	Residue analysis (%)				Total oxygen (%)	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Alcoholic iodine	Vacuum fusion
1	0.007	0.004	0.011	0.045	0.018	0.020
	0.007	0.005	0.012	0.043	0.019	
2	0.015	0.003	0.009	0.056	0.024	0.026
	0.013	0.003	0.010	0.054	0.023	
3	0.014	0.006	0.009	0.056	0.025	0.025
	0.014	0.006	0.007	0.043	0.022	

アルコール法による定量に際しては試料溶解容器を約 70°C の湯浴中に浸し、少なくとも 3 hr 以上、攪拌を続けてから、冷却し、残渣を抽出することにした。なお上記実験中、試料は凡そ 10 min 以内に分解を完了し、あとの時間は主として MnS の分解に利用されることがマグネットによつて確認された。

#### IV. 超快削鋼の定量結果例

上述の検討結果より、分離抽出のための最適条件を見出し、それにしたがつて酸化物系介在物定量結果の再現性試験ならびに真空溶融法との比較を行なつた。その結果は Table 5 に示す通りでヨウ素アルコール法の再現性は良く、且つ、真空溶融法と比較した全酸素量でもよい一致をみた。

#### V. 結 言

MnS を多量に含有する超快削鋼 (Pb-S 系快削鋼) 中の FeO, MnO の定量を目的としてヨウ素アルコール法の適用について検討した結果、抽出条件を規定するこ

とにより、十分、実用できることがわかつた。

定量方法の全般は学振法の簡便法に準じて行なつたが、窒素ガス中の不純分酸素の除去には水素気流中で還元して活性化した還元銅の網を用いることにより、分離定量方法をさらに簡易化することができた。

#### 文 献

- 1) 加藤: 鉄と鋼, 47 (1961), No. 10, p. 1455
- 2) T. E. ROONEY, W. W. STEVENSON & T. RAIN: J. I. S. I., (1937), 7th Report, Heterog. Steel Ingots, p. 109  
T. E. ROONEY: *ibid*, (1939), 8th Report, Heterog. Steel Ingots, p. 141  
T. E. ROONEY: J. I. S. I., (1941), May Advance Copy, p. 50
- 3) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法, (1956) p. 469