

て、加熱前と等しい遷移曲線を示すことも確認した。

4. 結 言

静的切欠曲げ試験結果より破壊靱性を求め、GRIFFITH-IRWIN 理論の適用性について検討した。結果を要約すると次のとおりである。

(1) プレス切欠き試験片による静的曲げ試験では GRIFFITH-IRWIN 理論を満足する破壊靱性は求められない。

(2) 窒化切欠きは自然き裂に近い非常に鋭い切欠きと考えられ、20 mm 角以上の試験片による静的曲げ試験で GRIFFITH-IRWIN 理論を満足する破壊靱性が求められる。

(3) 試験片寸法が 20 mm 以下では表面の窒化層の影響が多くなり、また塑性変形しやすく好ましくない。

(4) 比較的高温で靱性の高い材料を試験するときは小型の試験片では延性破壊しやすくより大型の試験片が必要となる。

(5) 窒化層の影響を受ける部分はごく表面で、内部は材質的な変化を受けない。窒化層はき裂発生感受性を高めるとともに shear lip の発生も防ぐ。

最後に 60~100 mm 角の曲げ試験に際して種々ご便宜を与えられた金属材料技術研究所岩元部長に厚く感謝申し上げる。

文 献

- 1) H. KIHARA and M. MASUBUCHI: Weld. J., 38 (1959) 4, p. 159S
- 2) 秋田, 池田: 造船協会論文集, 第 112 号 (1963), p. 153
- 3) 秋田, 池田: 造船協会論文集, 第 116 号 (1964), p. 136
- 4) D. H. WINNE and B. M. WUNDT: Trans. ASME, 80 (1958), p. 1643
- 5) 柱, 渡辺, 勝田, 武井: 機械学会誌, 64 (1961), p. 583
- 6) G. O. SANKEY: Proc. ASTM, 60(1960), p. 721
- 7) G. R. IRWIN: Encyclopedia of Physics, VI (1958), Springer, p. 582
- 8) B. M. WUNDT: ASME Preprint, 59-MET-9, (1959)

(249) 起電力測定による溶鋼中の酸素の定量について

(アルミナ固体電解質の検討—I)

日本製鋼所, 室蘭製作所

理博 中川 義隆・○志賀 靖彦

Determination of Oxygen Content in Molten Steel by EMF Measurement

(On the alumina solid electrolyte—I)

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Yasuhiko SHIGA

1. 緒 言

近年、溶鋼中の酸素量を電気化学的に直接定量する方法が数多く研究されている^{1)~5)}。この迅速酸素分析法が実用化されると、精錬技術は著しく向上するであろう。

しかし現段階では固体電解質として優れた性質をもつジルコニヤライムが非常に高価なものであることが、一つの理由として、現場作業にこの分析法が採用されるに至っていない。そこでわれわれは実用的な固体電解質を見出すべく種々の検討を行なっている。ここではアルミナの場合の実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 高温ガス中における起電力測定

溶鋼における起電力を測定する前に、アルミナの固体電解質としての適性を高温ガスについて調べた。Fig. 1 (a) に装置の概略を示す。両極には白金線を用い、固体電解質は内径 5 mm, 肉厚 1.5 mm の電融アルミナ管である。標準電極には空気酸素含有量一定を流し、測定電極には (O₂+Ar) あるいは (CO+Ar) の混合ガスを、組成を変化させながら流して、そのときの起電力を測定した。電位差計は電子管式のものである。実験温度は 1250°C および 1350°C である。ガス分析はオルザット法で行なつた。

2.2 溶鋼における起電力測定

装置の概略を Fig. 1 (b) に示す。木炭炉でアルミナ坩堝を用い、溶鋼 800 g を 1540°±10°C に保持して実験を行なつた。その供試材の化学成分は C: 0.84, Si: 0.32, Mn: 0.67, P: 0.024, S: 0.018 である。固体電解質には前述の電融アルミナ管を用い、その中に炭素飽和鉄を入れ、標準電極には黒鉛棒を用いた。一方溶鋼に装入する電極は鋼線を用いた。起電力測定は、溶鋼に 1 回 5 g づつ酸化第 2 鉄を添加して酸素含有量を逐次高めながら行ない、同時に真空採取法で試料を採取した。酸素分析は真空溶融法で行なつた。

3. 結果および考察

3.1 高温ガス中における起電力測定結果

Fig. 2 に結果を示す。横軸は O₂ および CO の容量 % で、他のガスは Ar である。これはまた酸素ポテンシャルを意味する。起電力は酸素ポテンシャルとともに増加するが、(10%CO+Ar) に相当するポテンシャル以上では、電起力の値は一定になつている。酸素ポテンシャルによつて起電力の値が増加するのは、アルミナを隔てて一相から他相に移動する単位時間あたりの酸素イオン

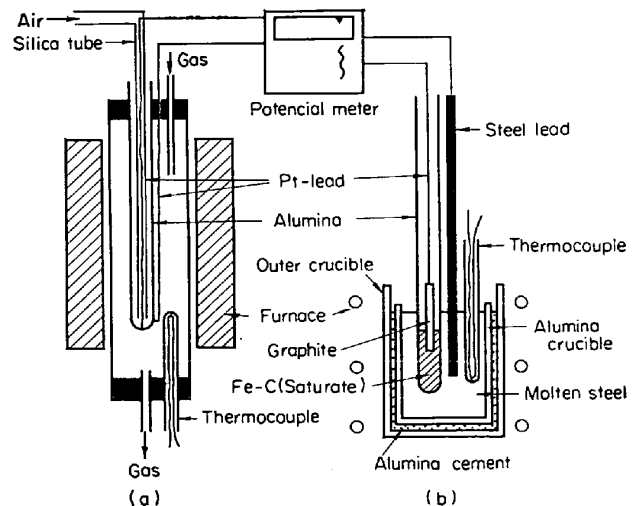


Fig. 1. Schematic of apparatus.

の数が増加していることを意味する。これは起電力の値、すなわち単位時間に移動する酸素イオンの数と見なしてもよく、それは両相の酸素ポテンシャルの差に応じてきまるものである。したがって起電力の値が一定(10%CO+Ar以上の酸素ポテンシャル)になるのは、その移動する酸素イオンの数もまた一定であることを意味している。すなわちアルミナ電解質隔膜を通過する酸素イオンの数は、その温度では一定の限度があり、ここではガス相中の酸素ポテンシャルを増加させても、単位時間に移動する酸素イオンの数は増加しないものと考えられる。このように起電力の値は、ガス相中の酸素ポテンシャルの値に応じて変化していくことが判明した。

(O₂+Ar)の場合の起電力と酸素量の対数との間には、Fig. 3 に示すごとく直線関係が成り立つ。なおそれぞれの関係式は次の通りである。

$$1250^{\circ}\text{C} \quad E_{(\text{mv})} = -25.1 \log O_2(\%) + 121.4$$

$$1350^{\circ}\text{C} \quad E_{(\text{mv})} = -75.6 \log O_2(\%) + 182.7$$

この実験結果より、アルミナは固体電解質として適当なものと考えられる。

3.2 溶鋼中の酸素量と起電力の関係

酸化第2鉄投入後の起電力上昇と時間の関係を Fig. 4 に示す。I, II, IIIは実験順序の記号であつて実験条件はすべて同一である。図中の矢印は酸化第2鉄を投入したときを、黒丸点は起電力の値を示したものである。2 min間に同一値を3点以上示した場合に試料採取をして、そ

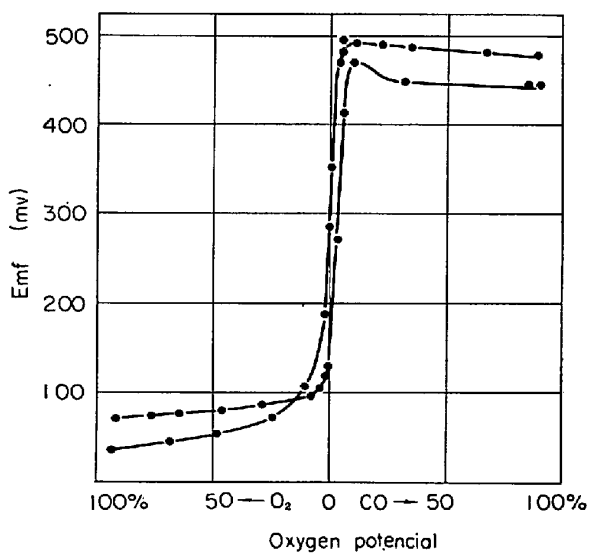


Fig. 2. Relation between emf and oxygen potential.

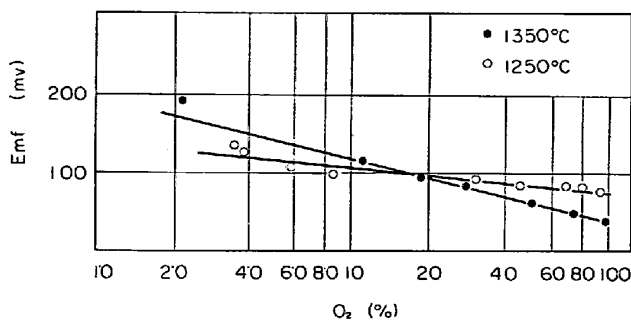


Fig. 3. Relation between emf and log O₂.

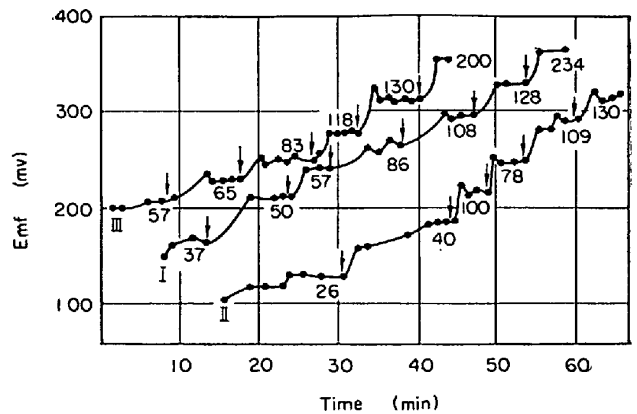


Fig. 4. Relation between emf and time.

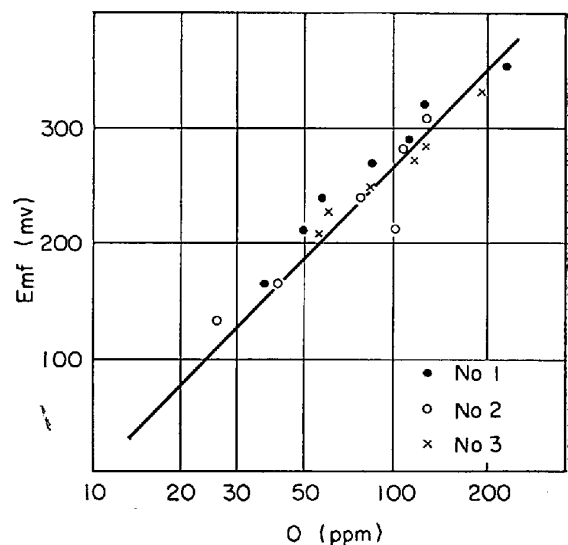


Fig. 5. Relation between emf and \underline{O} .

の後酸化第2鉄を投入している。II, IIIの一部で酸化第2鉄投入直後の起電力測定値が、その後の値よりもわずかに高くなつてはいるが、これは酸化鉄がまだ均一に溶解していないためと思われる。

起電力が標準電極と溶鋼の間の電位差の相対的なものであるかぎり、標準電極の電位は一定(一定温度で)でないと、溶鋼の酸素量による電位の変化は測定できないことになる。その点でこの炭素飽和鉄を装入したアルミナによる標準電極は、温度が一定なかぎりほぼ一定の電位を有していると予想でき得る。図中の数字は溶鋼の酸素分析値(ppm)であり、同一酸素量に対する起電力はかなりよく一致している。

溶鋼中の酸素量の対数と起電力の関係は、Fig. 5 に示すごとく直線関係にあり、起電力の値は次式で現わされる。

$$E_{(\text{mv})} = 270 \log \underline{O}(\text{ppm}) - 270$$

4. 結 言

起電力測定法による溶鋼中の酸素量を定量する目的で、固体電解質としての電融アルミナを検当した。

その結果

1) 高温ガス中の酸素ポテンシャルと起電力の間には、かなりの相関関係が成立する。

2) 溶鋼中の酸素量と起電力の間には、一定な関係が成立する。

文 献

- 1) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22
- 2) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1821
- 3) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1824
- 4) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 643
- 5) G. R. FITTERER: J. Metals, (1966), p. 961

(254) 鋼中酸化物系介在物中 CaO および MgO の定量

(鋼中酸化物系介在物の成因の鉱物化学的研究—I)

日立製作所, 勝田工場

○永山 宏・渡辺 明

On the Determination of CaO and MgO in Oxide Inclusions in Steel

(Mineral chemical studies on the source of oxide inclusions in steel—I)

Hiroshi NAGAYAMA and Akira WATANABE

1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物の化学成分としては、従来 SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , FeO , Cr_2O_3 などが定量されてきたが、近時、酸化物系介在物の構成鉱物として CaO, MgO などを含むスラグ系のものがかなり多く存在することが、抽出残渣の X線回折あるいは EPMA の結果から明らかにされるに至り、これらの成分を正確に定量することが重要な問題となつている。酸化物系介在物中の CaO の定量にあたり、従来報告されてきた鉄鋼中の Ca の定量法は、分析母液からの分取率を考慮すると酸化物系介在物中の Ca のような低含有量の場合には適用できない。このため著者らはグリオキザールピスを発色試薬とする吸光光度法の適用を検討し分析条件を確立した。また MgO については鉄鋼中の Mg の定量法の適用を検討した。この結果酸化物系介在物中の CaO, MgO を精度よく定量できるようになつたのでその概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬および実験装置

(1) グリオキザールピス溶液 (0.1%)

東京化成グリオキザールピス(2-ヒドロキシアニル) 0.4g をエチルアルコール 100ml およびメチルアルコール 300ml に溶解した。この溶液は使用のつど調製した。

(2) キシリジルブルー溶液 (0.04%)

同仁薬化学キシリジルブルー 0.04g をエチルアルコール (95%) 100ml に溶解した。

(3) Ca 標準溶液

特級 CaCO_3 0.2497g を少量の HCl に溶解し、水で 1l にうすめたのち、さらにこの溶液を 10 倍にうすめ $10 \mu\text{g/ml}$ に調製した。

(4) Mg 標準溶液

特級 MgO 1.658g を少量の HCl に溶解し、水で 1l にうすめたのち、これから適量を分取し力価をリン酸マグネシウム重量法により定め、 $10 \mu\text{g/ml}$ に調製した。

(5) 装 置

日立 EPU-2A 型分光光電光度計を使用し、吸収セルは 10mm のものを使用した。

2.2 鋼試験片中酸化物系介在物の抽出分析方法

塩基性電弧炉溶製の炭素鋼および低合金鋼鋼塊の頂部より試験片を採取し、15mm ϕ \times 80mm に切削調製したのちよりクリンガー、コッホ法により介在物を抽出し CaO, MgO 以外の成分については、従来常用されているようにモリブデン青法により Si, ニトロソ R 塩法により Fe, アルミノン法により Al, ジフェニルカルバジット法により Cr, 過硫酸アンモニウム法により Mn を定量した。

3. 実験結果とその検討

3.1 CaO の定量法

グリオキザールピスによる微量 Ca の吸光光度法は、WILLIAMS らの報告においては分光光度計 (Baush, Lomb Spectronic 20) 付属の試験管型吸収セル中に試料液を入れ、発色試薬を加えて Ca 錯体を発色させ、そのときに生成する沈殿を遠心沈降させ、さらにクロロホルム液の吸光度を測定している。しかし日立 EPU-2A 型のような分光光度計による場合は、この方法をそのまま適用できないため、分液漏斗中の Ca 溶液にグリオキザールピス溶液を加え、さらに NaOH (10%) 溶液を加えて発色させ、これをクロロホルムで抽出したのち、その一部を吸収セルに移して吸光度を測定したが、被検液中に懸濁物が生じ測定に支障をきたした。また抽出液を吸収セルに移す時に少量の水滴がまじつてもただちに退色し好結果がえられなかつた。つぎに発色した Ca 錯体をクロロホルムで抽出しないでそのまま水でうすめて 25ml とし、その吸光度を測定したところ、Blank の吸収が大きく呈色も不安定であつたが、これらにメチルアルコールを加えて吸光度を測定したところ Ca 錯体の吸収が増大し、かつ比較的安定な呈色がえられた。したがってメチルアルコール溶液にすれば、日立 EPU-2A 型分光光度計でも測定可能と考え、定量条件の検討実験を行なつた。

3.1.1 吸収特性

Ca 標準溶液 1ml を 25ml メスフラスコにとり、グリオキザールピス溶液 5ml および NaOH (10%) 0.2ml を加えて発色させ、メチルアルコールにて標線までうすめて各波長における吸光度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

Blank を消去した場合の吸収極大は 530 m μ に存在することがみとめられる。したがって以下の実験には 530 m μ の波長を使用することにした。

3.1.2 アルコール濃度と経時変化の影響

250ml メスフラスコ中に Ca 標準溶液 2ml をとり、グリオキザールピス溶液 5ml および NaOH (10%) 0.2ml を加えたのち、メチルアルコールの添加量を、その濃度が 20, 30, 50 および 70% になるように変化させて発色させ、放置時間 5, 10, 20 および 30 min における吸光度を測定した。この結果アルコール濃度の増加