

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、抽出残査の 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 に切削調製したものよりクリンガー、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, ニトロン 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

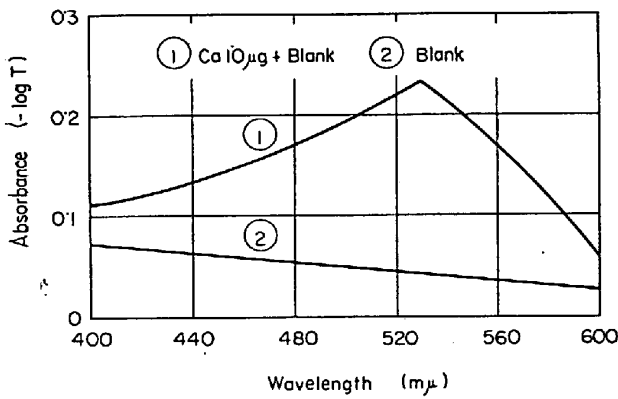


Fig. 1. Absorption curve of Ca-complex.

につれて吸光度はいくらか増大し、放置時間の増加につれて低下する傾向がみられたが、50%以上の濃度においては20 min 経過後においても吸光度に変化がみとめられなかつた。しかし実際試料の場合には発色液中のアルコール濃度が70%以上になると共存塩が析出してくることがみとめられたために、以後の実験においてはグリオキザールビスおよびNaOHを添加してからメチルアルコール(2+1)溶液を用いて定容とすることにした。

3.1.3 試薬添加量の影響

Ca標準溶液2 mlを25 mlメスフラスコにとり、これにグリオキザールビス溶液を2, 4, 6, 8, 10 ml, NaOH溶液を0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 mlとかえて添加し吸光度におよぼす影響をしらべた。この結果、グリオキザールビス溶液の添加量の増加につれて吸光度も増大するが、Blankを消去したときの吸光度は4 ml以上ではほぼ一定値を示した。したがってグリオキザールビス溶液の添加量を5 mlと定めた。またNaOH溶液についても添加量の増加につれて吸光度が増大するが、Blankを消去したときの吸光度は0.5 ml以上で一定値を示した。しかし後述するように実際試料の場合には、介在物残渣の融解に用いる Na_2CO_3 ならびに酸性溶液とするために用いる硫酸溶液などが共存するために0.7 ml以下では発色が不十分であることがみとめられたためにNaOH溶液の添加量を1 mlと定めた。

3.1.4 共存元素の影響

25 mlメスフラスコにCa標準溶液2 mlをとり、Si, Al, Mn, CrおよびMg溶液の各量をそれぞれ単独に添加して発色させを、Blankを対照として吸光度を測定した。これらの結果をTable 1に示す。Si, AlおよびMgは相当多量に共存しても影響がみとめられないが、Feは20 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ 以上で負の誤差を与え、Cr, Mnは少量共存しても影響をおよぼすことがみとめられる。

これらの妨害元素の影響を除くために、Ca標準溶液にFe, Cr, Mn溶液(各1 mg相当)をそれぞれ単独に添加し、 H_2SO_4 (1+5)5 mlを加えて酸性溶液としたのち水にて正しく100 mlにうすめ、その20 mlを分取し電解槽に移し入れ、電流5 Aで30 min間電解したのち液量を正しく25 mlとする。その5 mlをとり25 mlメスフラスコに移し吸光度を測定した。その

Table 1. Effect of coexisting elements on the absorbance of Ca-complex.

Element	Quantity added ($\mu\text{g}/25\text{ ml}$)	Absorbance
Si	50	0.355
	100	0.358
	200	0.355
Al	50	0.358
	100	0.352
	200	0.355
Fe	10	0.355
	20	0.340
	50	0.305
Cr	5	0.340
	10	0.312
	20	0.235
Mn	5	0.385
	10	0.402
	20	0.420
Mg	10	0.352
	20	0.355
	50	0.358

Absorbance of Ca standard solution
(20 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$) 0.355

Table 2. Accuracy test of CaO and MgO.

Component	Sample	Weight of sample (mg)	Author's method (%)	Standard method (%)	Difference (%)
CaO	1	4.8	3.64	3.78	-0.14
		4.6	3.81		+0.03
		5.2	3.70		-0.08
	2	4.7	21.6	20.92	+0.68
		5.1	20.2		-0.72
		4.9	21.4		+0.48
MgO	1	10.6	1.87	1.94	-0.07
		10.7	1.79		-0.15
		8.4	1.97		+0.03
	2	10.6	2.50	2.66	-0.16
		10.4	2.71		+0.05
		9.5	3.62		-0.04

結果Fe, Crの影響は完全に除去できたが、Mnはいくらか高値を示した。このためさらにトリエタノールアミン(1+9)1 mlを添加して残存Mnを陰蔽したところ良好な結果がえられた。

3.1.5 検量線

Na_2CO_3 1 gおよび $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 0.5 gを白金るつぽで融解したのち水で抽出し、これに H_2SO_4 (1+5)5 mlを加えて酸性溶液とし、Ca標準溶液の一定量を加え水にて正しく100 mlにうすめる。さらにこれから5 mlを分取し25 mlメスフラスコに移し、トリエタノールアミン(1+9)1 ml, グリオキザールビス5 ml, NaOH 1 mlを加えメチルアルコール(2+1)で標線までうす

Table 3. Analysis of extracted inclusions. (%)·10⁻⁴

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	[O] Cal.	[O] V. F.
C-Steel	1	25	62	16	tr.	tr.	9	9	—	—
	2	51	76	7	2	tr.	9	19	—	—
L-A-Steel	1	12	63	5	tr.	tr.	7	31	47	43
	2	12	46	6	tr.	tr.	8	25	36	33

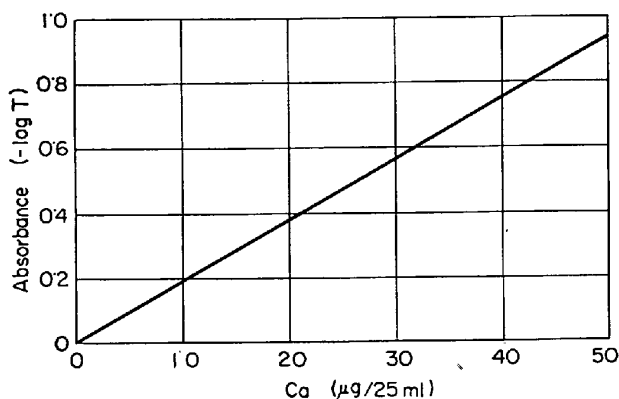


Fig. 2. Working curve for Ca.

め、この一部を吸収セルにとり Blank を対照として波長 530 m μ における吸光度を測定し検量線を作成した。Fig. 2 に検量線を示す。Ca 50 μ g まで直線関係がみられる。分析母液から 20 ml を分取した場合は、この検量線により CaO 50~1500 μ g が定量可能である。

3.1.6 分析操作

鋼試験片から抽出した介在物残渣を白金るつぼ中で、Na₂CO₃ 1 g と 900~1000°C で融解する。冷却後るつぼをポリエチレンビーカーに入れ温湯約 20 ml を加えて融解物を溶解する。さらに H₂SO₄ (1+5) 5 ml を少量づつ加えて酸性溶液とする。このときマンガン酸化物の褐色沈殿をみとめたときは硫酸ヒドロキシルアミン (10%) 2~3 滴を加えて分解する。るつぼをとりだし水洗後こしわけ温湯で洗浄する。濾紙上の残渣は濾紙とともに灰化後ピロ硫酸カリウム 0.5 g を加えて融解する。冷却後温湯抽出しさきの濾液にあわせ 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線までうすめる (これを分析母液とする)。これから 20 ml を分取し磁気水銀電解槽に入れ、電流 5 A で 30 min 間電解したのち 25 ml メスフラスコに移し水にて標線までうすめる。25 ml メスフラスコにその 5 ml をとり、トリエタールアミン (1+9) 1 ml、グリオキザールビス 5 ml および NaOH (10%) 1 ml を加えたのち、メチルアルコール (2+1) にて標線までうすめる。Blank を対照として波長 530 m μ における吸光度を測定し CaO を定量する。

3.2 MgO の定量法

学振において制定されているキシリジブルー吸光度法²⁾による鉄鋼中 Mg の定量法について使用波長の選定、共存元素の影響などの定量条件を検討し、検量線を作成した。検量線は Mg 20 μ g/25 ml まで直線関係を示し、分析母液 20 ml を分取した場合に 80~1500 μ g の MgO の定量ができる。分析操作を以下に示す。

分析母液から 20 ml を 300 ml ビーカーにとり、HCl

(1+1) 5 ml, NH₄OH (1+1) 10 ml および過硫酸アンモン 0.5 g を加えて煮沸し過硫酸アンモンを分解後、NH₄OH (1+1) 2~3 ml を加えてこしわけろ。濾紙上の沈殿を NH₄OH (1+50) で洗浄後、濾液を再び煮沸し過硫酸アンモン (飽和) 溶液 5 ml を加えて 2~3 分間煮沸したのち冷却し、100 ml メスフラスコに移し水にて標線までうすめる。これを乾燥濾紙でこしわけその 10 ml をとり、25 ml メスフラスコに入れキシリジブルー 10 ml および NH₄OH (1+1) 3 ml を加えて、Blank を対照として 510 m μ における吸光度を測定する。

3.3 本法による分析値の正確度

Table 2 にスカム試料中の CaO および MgO を学振法 (試料はかりとり量 0.5 g) および本法により定量した結果を示す。

3.4 鋼試験片より抽出した酸化物系介在物の組成

Table 3 に酸化物系介在物の分析結果を示す。

4. 結 言

酸化物系介在物中のスラグ系鉱物成分の量的割合を解明するために、介在物中の CaO および MgO の定量法を検討し、つぎの結果をえた。

(1) CaO は介在物残渣をアルカリ融解後酸性溶液となし、電解により妨害成分を除去し、メチルアルコール溶液中グリオキザールビス吸光度法により定量できる。

(2) MgO は学振制定の鉄鋼中 Mg の定量法に準じて定量できる。

(3) 本法を使用することにより炭素鋼および低合金鋼の酸化物系介在物中の CaO, MgO の含有量を明らかにした。

文 献

- 1) Kenneth T. WILLIAMS and John R. WILSON: Anal. Chem., 33 (1961) 1-3, p. 244
- 2) 後藤: 学振 19 委 5330 (34-4)

(257) 鋼中Bの態別定量法

三菱製鋼, 東京製鋼所

理博 阿部 吉彦・山田 雄康

Analytical Method on the Constitution of Boron Contained in Steel

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA

1. 緒 言

鋼の焼入性増加元素として B は他のいかなる元素よりも微量でその目的を果す効果をもっているが、鋼中介在時には焼入性に対して effective なものと ineffective な