

V. 結 言

学振法水素分析装置を改良すべく簡単な低圧定量方式の分析装置を試作して試験を行つた結果、極めて簡単な装置並びに操作により H_2 を定量し得ることが確認された。なお CuO による H_2 の酸化吸収速度について試験した結果、一定時間に於ける H_2 の酸化吸収率は一定温度に於いて H_2 量には無関係に一定であり、又 CO_2 , N_2 等が混合した場合にはその絶対量のみ影響されるという規則性の存在することが認められた。

(120) 鉄鋼中の Cr 定量に及ぼすクロムカーバイドの影響について (I)
(Effect of Chromic Carbide on the Determination of Cr in Iron and Steel (I))

Hiroichi Kawamura, Lecturer, et alii.

住友金属工業 K. K. 製鋼所技術部研究課

工 田坂鋼二・〇川村弘一・橋田種雄

I. 緒 言

Cr-Mo 鋼等の比較的 Cr の高い試料において H_2SO_4 - HNO_3 溶解の場合、時として黒色の微細な不溶残渣を生ずることがあり、これをそのまま J. I. S. 法に従つて Cr を定量する場合は定量値が低くなることがわかつた。

大体において普通鋼、銑鉄、その他低 Cr の試料においても H_2SO_4 - HNO_3 溶解の場合遊離炭素、その他微細な不溶残渣が残存するのは往々あることであつて、この場合そのまま定量しても定量値には何等問題はなく、従来 J. I. S. 法においてもこれに対する適確な指示を与えていない。そのために Cr 含有鋼の場合の不溶残渣(恐らくクロムカーバイド)と区別がつかず種々雑多な未知の試料を扱う工場分析においては特に厄介な問題であり、微量のため見落とし易く低値をとるのである。又同じ Cr 含有鋼であつても不溶残渣を生じない場合もあるので、其の処には必然的に鋼の前歴特に組織構成にも大いに関係のあることが考えられるので、検討を進めて見た。その結果鋼の熱処理条件と関係を有することが認められた。即ち $700^\circ C$ 付近で焼戻を行つた試料においては全てこの現象を生じた。これはこの温度において最もクロムカーバイドの生成が顕著であるためで、これについて系統的に不溶残渣と熱処理条件の関係を検討して見た。又分析方法としては更に合理的な溶解法、定量法の確立が望ましいのでこれ等を目的として検討を行つた。その結果について報告する。

II. 実験方法

Cr-Mo 鋼を対象として熱処理条件の異なる種々の試料を作製した。次にこれについて H_2SO_4 溶解— HNO_3 酸化処理による不溶残渣の生成状況を検討した。

不溶残渣の分解及び残渣中の Cr の定量は $HClO_4$ 酸化法を使用した。

試料の溶解法としては J. I. S. 法に示された二、三の分解法を対象として検討した。

III. 実験結果

1. 焼戻方法と不溶残渣の関係

実際分析作業中同一の Cr-Mo 鋼試料において $700^\circ C$ 焼戻を行つたものと行わないものの Cr 定量値に差異を認めたので焼戻方法が不溶残渣と如何なる関係を持つかということについて Cr-Mo 鋼を対象として焼戻方法を変化して不溶残渣の生成有無を検討した。その結果を Table 1 に示した。

Table 1. Relations between tempering process and insoluble residues.

Sample	quenching process	tempering process	Cr% in solution	Cr% in insoluble residues
No. A430 com- position (main) C 0.42 Cr 2.17 Mo 0.59	900°C × 1h	700°C × 2h air cool	1.72	0.44
		450°C × 2h air cool	2.19	nil.
		900°C × 1h, furnace cool	2.17	nil.

上表の結果の如く $700^\circ C$ で焼戻を行つたものみに不溶残渣を認め、その残渣中に相当多量の Cr を検出した。

2. 系統的に見た熱処理方法と不溶残渣の関係

前項において $700^\circ C$ で焼戻を行つた場合、不溶残渣を生成することが確認されたが、対象が一試料であり又焼入温度、焼戻温度等の条件も極めて限定されたのであつて、傾向的なものを何ら見ることが出来なかつたので更にこれ等の条件を適当に変化した系統的な検討を試みた。試料としては C, Cr, Mo 等の含有量がそれぞれ異なる $1\frac{1}{2}\%$ Cr, $\frac{1}{2}\%$ Mo 鋼管 (A. S. T. M.—P11), $2\frac{1}{2}\%$ Cr, 1 Mo 鋼管 (A. S. T. M.—P22), の二種類を選び焼入温度、焼戻温度をそれぞれ変化せしめたものを実験試料とした。

先ず傾向を見る意味において、焼入温度を $900^\circ C$, $1200^\circ C$ のもの二種類を選び不溶残渣中の Cr 量を測定

して熱処理条件と不溶残渣の関係を検討した。(1000°, 1100°C 焼入のものについては必要に応じ実験することとした) その結果を Fig. 1 に示した。

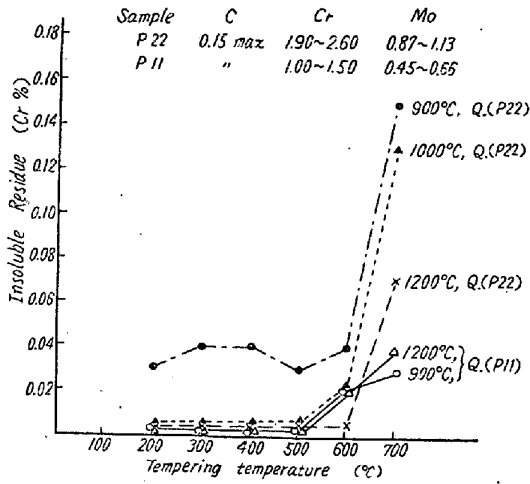


Fig. 1 Relations between insoluble residues and heat-treatment.

Fig. 1 に見る如く焼入温度は P22 の 900°C 焼入の場合を除き不溶残渣の生成状況に対して 900°~1200°C において余り大きい差を示さなかつた。焼戻温度は、500°C 以下においては不溶残渣を生じないということが判つた。600°C において若干生成される傾向にある。700°C においては前項の実験同様著しく不溶残渣の生成されることを認めた。700°C 焼戻時の残渣量は P11 に比し P22 の方が遙かに大きいことより Cr 含有量の多いもの程クロムカーバイドの生成が多いことが明瞭となつた。次に P22 の 900°C 焼入のもののみが焼戻温度に関係なくクロムカーバイドの少量の残存が認められたことは 900°C 1 時間加熱では既存のクロムカーバイドが完全に溶け込んでいないことを示しており、そのために 1000°C 焼入のものについて改めて検討して見た処 1000°C においてはクロムカーバイドの残存は認められなかつた。以上のことは顕微鏡組織及び硬度測定等の金相的手段により確められたが、これに関しては後述する。硬度測定の結果との関係のみを Fig. 2 に示した。

3. 試料の溶解方法及び定量操作に就いて

以上の実験で 700°C 附近で焼戻を行つた試料は常にクロムカーバイドとして H₂SO₄ 溶解 HNO₃ 酸化法では溶解出来ない残渣を生成することが判つた。そのために従来の方法で分析を行う場合常にこの不溶残渣に注意することが必要であり、又これを濾別し何らかの方法をもつてこれを分解しこれの Cr 量を定量して濾液中の Cr 量と合して全 Cr 量を見なければならぬという煩雑さは避けられない様である。

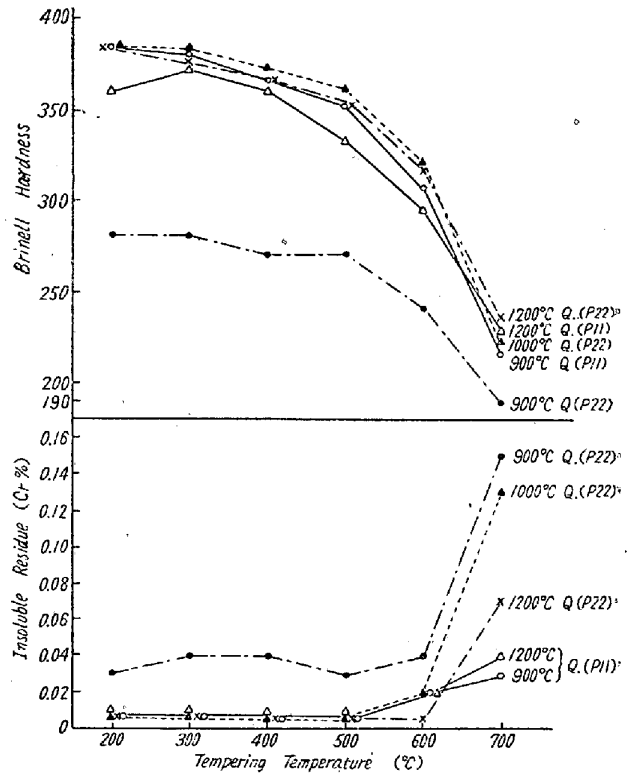


Fig. 2 Changes of hardness and Cr% in insoluble residues by tempering temperature.

しかし他の溶解方法を検討してこれの分解が可能となるならば非常に効果的であるので、従来より最も合理的な溶解方法とされている二三の方法 (J. I. S. 法に示されたもの) についてこれの溶解状況を検討した。

試料としてはフランジ材 (C 0.48%, Cr 4.71%) を使用した。

Table 2. Relations between methods for dissolution and insoluble residues.

No.	Methods for dissolution	Cr% in residue
①	Aqua regia sol. → H ₂ SO ₄ → fume	0.84 0.85
②	H ₂ SO ₄ sol. → H ₂ SO ₄ fume	0.15 0.17
③	H ₂ SO ₄ → phosphoric acid add → fume	0.52 0.55
④	Phosphoric acid add	unable to filtrate (sticky residue)
⑤	H ₂ SO ₄ sol. → HNO ₃ → phosphoric acid, fume	trace of insoluble residue, but unable to determine Cr with existence of phosphoric acid.

その結果を Table 2 に示した。

Table 2 の結果の如く①の王水溶解の場合は却つてクロムカーバイドの残存が多く不適であつた。②の硫酸のみによる白煙発生迄加熱を継続する高加熱溶解法は相当効力はあつたが未だ完全なものでなかつた。③の硫酸溶解後磷酸添加白煙発生の高加熱溶解法は更に残存量が多く不適当である。④の磷酸のみによる高加熱溶解法においても不溶残渣を生じ、その上残渣は粘張であつて濾別が不可能であつた。⑤の硫酸溶解後硝酸酸化更に磷酸を添加して白煙発生の高加熱溶解法は最も優れた溶解力を有して殆んど不溶残渣を認めなかつたが、磷酸を存在させているので $KMnO_4$ 酸化法の J. I. S. 法による時は定量が不可能であつた。(MnO₂ の生成困難) かくの如く従来使用されている溶解法ではクロムカーバイドに対する完全な合理的な溶解法は見当らなかつた。

IV. 結 言

Cr-Mo 鋼中の Cr を定量する場合、鋼の前歴としての熱処理条件に関連してクロムカーバイドを残存して低値をとる場合のあることを知つた。又このことは顕微鏡組織観察硬度測定時の金相的手段による観察結果と傾向的によく一致し密接な関連のあることがわかつた。このクロムカーバイドの合理的な溶解法は従来使用されている方法の中には見出されなかつた。定量法としては残渣を $HClO_4$ にて分解して残渣中の Cr 量を定量して濾液中の Cr 量と合して全 Cr 定量値とするのが最も合理的な方法であつた。今後の問題としてはクロムカーバイドの合理的な溶解法の確立が第 1 であるので現在これの検討を継続中である。

尚これらの鋼は試料採取前に 1000°C 以上に熱処理すればこれらの問題は未然に防止出来ることを結論的に認め、本研究は分析と熱処理との関係において、新しい一面を持ち今後化学分析分野の金相技術者との密接な協同

研究を必要とする性質を持ち、ひいては金相的分析として鋼質を判定する上に非常に重要な役割りを果たすこととなり、耐熱鋼等に特に必要となつた昨今、その方針に向つたものである。

(121) 熔鋼酸素採取法の検討

(Study on the Sampling Methods of Molten Steel)

Takaaki Shimose, Lecturer, et alius.

K. K. 神戸製鋼所研究部 ○工下 瀬 高明
垣内 勝美

I. 緒 言

鉄鋼の諸性質に酸素が重大な影響を及ぼす事に就いては説明の必要もない所である。然るに熔鋼酸素試料採取法としては古来種々の方法が考案されているにも拘らず何れも一長一短が有る。本報告では非金属介在物試料採取法として之等の方法を比較検討し、不透明石英管を使用し炉前杓中の熔鋼を吸上げる吸上法が最適なる事を示すと共に全酸素試料採取法としての Herty 法に就いて若干検討を行つた結果に就いて報告する。

II. 実 験 結 果

(i) 非金属介在物: 非金属介在物を分類すれば吸上法と鑄込法となる。非金属介在物試料を採取する為には熔滓の混入及び空気に依る酸化を極力少くし高温の熔鋼を可及的急冷し冷却時に於ける非金属介在物の変化即ち炭素の脱酸反応 $C+Fe \rightleftharpoons CO+Fe$ の進行による活性酸素の減少定温時に於ける珪素の脱酸反応 $Si+2FeO \rightleftharpoons SiO_2+2Fe$ の進行による活性酸素の減少及び不活性酸素の増加を防止しなければならぬ。之の点を検討する為不透明石英管 (9φ×11φ×150mm) を長さ約 1m の不透鋼管の先端部に接続して炉前杓中の熔鋼を吸上げ

Table 1. Wedge-type-Cu-mould sampling method used for basic open hearth practice.

Heat No.	Sampling period	C%	Wedge type Cu mould sampling method					Herty method
			[O] _{Feo}	[O] _{Mno}	[O] _{SiO₂}	[O] _{Al₂O₃}	Σ[O]	
E 944	Melt down Before tapping	0.40	0.0030	0.0012	0.0063	0.0018	0.0120	0.010
		0.10	0.0022	tr.	0.0017	0.0010	0.0049	0.040
Z 1844	Melt down Before tapping	0.20	0.0133	tr.	0.0014	0.0015	0.0162	0.024
		0.10	0.0019	0.0001	0.0022	0.0005	0.0047	0.051
Z 1940	Melt down O ₂ -blowing period Before tapping	0.25	0.0054	0.0004	0.0088	0.0016	0.0162	0.020
		0.15	0.0015	tr.	0.0048	0.0005	0.0068	0.028
		0.12	0.0012	tr.	0.0041	0.0010	0.0063	0.053