

温硫酸法によるCr鋼中のサンド定量方法に就て*

前川 静 弥**・海老原 三代重***

ON DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSION IN CHROMIUM STEEL BY HOT-H₂SO₄ METHOD

Shizuya Maekawa. Dr. Sci., Miyoshige Ebihara

Synopsis:

It has been recognized by Gakushin that non-metallic inclusions in high carbon steel or chromium steel was determined by the hot-H₂SO₄ method. But should quenching be not carried out on these steel, there produced the carbide that will not be decomposed by making use of KMnO₄ oxidizing agent, and no reproducible result would be obtained.

The authors have made an investigation on the applicable limit of quenching and samples making on the alloying elements in this kind of steel.

The results obtained were as follows.

(1) It will generally be desirable to make water quenching for the cutting specimens, though we trially designed the vacuum quenching apparatus for the drilling specimen.

(2) It is not necessary to quench when carbon and chromium contents in Cr-steels are less than 0.7% and 1% respectively.

Quenching is generally required on 13% Cr-steel and 18-8 stainless steel, however, in case Ti is contained in them, TiC will be produced which is not decomposed by KMnO₄ treatment.

On the other hand the authors have made an experiment on solubility of Cr₂O₃ by Hot-H₂SO₄ method, and have found that Cr₂O₃ content in chromium steel is determined by this method.

In connection with the above, as a result of quantitative analysis of Cr₂O₃ contained in bearing steel or case-hardened steel, we reached the conclusion that its content is far less than silicate or aluminate inclusions.

I. 緒 言

高炭素鋼, Cr 鋼等のサンド分析法としては, 主に温硫酸法が実用に供され, かつその方法については学振にも制定されているが, これ等の鋼種は焼入をせずにそのまま分析を行うと KMnO₄ 等の酸化剤によつても容易に分解し難い炭化物を析出して, その操作を著しく困難かつ不正確ならしめる. しかるに従来の操作規定によると, ただ単に炭化物の析出が多い試料では予め焼入して分析を行うとか, または削試料の場合は予め真空焼入を行う等の簡単な註記があるのみで, これに関して何等具体的な操作が示されていないため, 試料の調製と焼入との関連性については少なからぬ不便を感じている. 筆者等はこの点に再検討を加える共に, Cr 鋼中の Cr₂O₃ の生成挙動を究明するために, その完全な定量法が必要となつたので, 温硫酸法による Cr₂O₃ の溶解度に検討を加えてその定量可能限を探究し, 温硫酸法の適用範囲の究明を行つた. ここにその結果の概要を取りまとめて報告する.

II. 温硫酸法による Cr₂O₃ 定量法の検討

(1) Cr₂O₃ の溶解度

まず純粋の Cr₂O₃ 試薬を用いて温硫酸法による操作の各段階における溶解度を試験した. その結果は Table 1 に示す如く高温に処理した Cr₂O₃ の溶解度は僅少にして温硫酸法を充分適用し得ることが認められる. (但し炭化物分解のための KMnO₄ 処理は本操作中において最も Cr₂O₃ を侵し易いので, この処理回数を多く行うことは努めて避けるべきで, そのためにも試料の焼入を予め行うことが必要である.

(2) 各種酸化物の溶解度

次に鋼中のサンドと略々類似の成分である Cr₂O₃ 含有酸性鋼滓 (9.02% Cr₂O₃, 54.27% SiO₂, 3.12% Al₂O₃, 5.27% FeO, 3.26% MnO, 22.06% CaO) について前記と同様に溶解度を実験した. その結果は Fig. 1 に示す如く Cr₂O₃ の溶解度は他成分に比して著しく

* 昭和29年4月本会講演大会にて講演

** 日本製鋼所室蘭製作所, 理博

*** 日本製鋼所室蘭製作所

Table 1. Solubility of Cr₂O₃ reagent by Hot-H₂SO₄ method.

Sectional procedure Specimen Cr ₂ O ₃	H ₂ O only (320cc) 90°C 3 h	H ₂ SO ₄ (1:7) (320cc) 90°C 3 h	H ₂ SO ₄ (1:7) 160cc HNO ₃ (1:42) 5cc 10mn heat KMnO ₄ (Sat.) 10cc 80°C, 15mn	HCl (1:1) 10cc H ₂ O 150cc 80°C 15mn	10% NaOH 10cc H ₂ O 100cc 80°C 15mn	All procedure.
After ignited (1000°C) Weigh 0.1g	0.0990 g	0.0990 g	0.0925 g Cr ₂ O ₃ from filtrate 0.0061 g	0.0990 g	0.0990 g	0.0940 g
All procedure (Cr ₂ O ₃ were collected from above procedure)						0.0988 g 0.0988 g

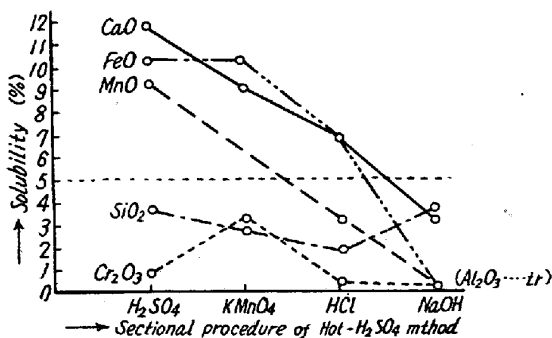


Fig. 1. Solubility of various oxide.

僅少であることが認められる。

(3) 低炭素クロム鋼中の Cr₂O₃ 定量結果

以上の基礎実験から温硫酸法によつて Cr₂O₃ が侵されず定量し得ることを認めたので、実際 Cr 鋼中の Cr₂O₃ 量を確認するために、まず温硫酸法の処理中最も Cr₂O₃ を侵す虞のある KMnO₄ 処理 (即ち炭化物分解処理) を容易に遂行し得る試料として低炭素クロム鋼、および

ステンレス鋼の定量を行つた。その結果は Table 2 に示す如く、前者は介在物組成中の Cr₂O₃ 量が、他成分に比して僅少であり、後者には明らかに多量の Cr₂O₃ 量が認められた。

III. 焼入試料の調製

試料の調製法には衆知の如く細断試料と削試料 (錐削または旋削) とがあり、また熔鋼試料については学振にも規定されている如く一定の鑄型にて採取し、これを次に示す要領で焼入した。なおこの両者の試料調法による比較結果は Table 3 に示す如くで略々一致している。

(1) 細断試料の水焼入

試料の採取から焼入調製造の操作を記すと次の如くである。なお内部にプロホールが多い試料に対しては、この方法は適用しない。従つてこの様な試料は次の削試料一真空焼入を行う方が適當である。

Table 2. Composition of sand in low-carbon chromium steel and stainless steel.

Specimen No.	Total sand %	Composition of sand (%)				
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
Low C-Cr steel No. 1	0.1000	0.0820 82%	0.0027 2.7%	0.0100 10%	0.0007 ₄ 0.74%	0.0044 4.4%
	0.0980	0.0790 81%	0.0030 3.1%	0.0104 11%	0.0008 ₀ 0.82%	0.0044 4.5%
Low C-Cr steel No. 2	0.0393	0.0131 33.32%	0.0007 ₂ 1.72%	0.0148 37.65%	0.0001 ₆ 0.41%	0.0105 26.70%
Stainless steel No. 3	0.0400	0.0182 45.61%	0.0032 8.10%	0.0047 11.82%	0.0123 30.74%	0.0013 3.38%
Stainless steel No. 4	0.0476	0.0108 22.67%	0.0057 12.00%	0.0035 7.33%	0.0241 50.67%	0.0035 7.33%
Element	C %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Al %
Specimen No.						
No. 1	0.05	0.25	0.40	—	1.18	—
No. 2	0.05	0.28	1.02	—	1.11	—
No. 3	0.05	0.47	0.40	7.55	16.04	0.02
No. 4	0.04	0.42	0.46	7.95	17.43	0.03

- i) 鑄型……円筒金型 (学振法では角型を用いることに規定されているが丸型の方が試料採取が容易である)
- ii) 試料重量……約 2.5 kg
- iii) 焼 鈍……850°C×2h F. C.
- iv) 切断要領……Fig. に示す.

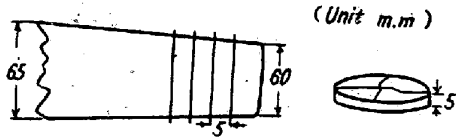


Fig. 2. Cutting of sample.

v) 仕上……グラインダーにて表面のスケールを除去し、ハンマーにて破碎し、一片の重量約 20 g 程度のもの約 100 g 以上を取り、次でアルコール、ベンゼールで洗滌する。

(2) 削試料の真空焼入

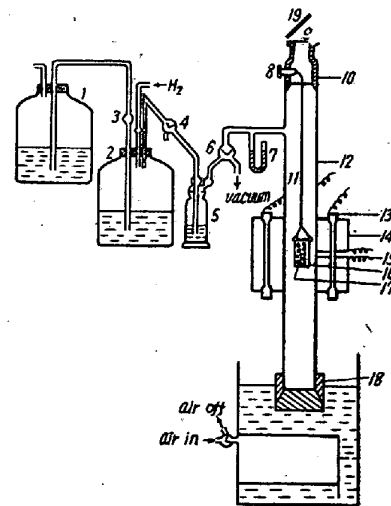
削試料を真空焼入するために Fig. 3 に示す金網に試料約 100g を入れ、廻転油ポンプにて排気し (真空度約 10^{-2} mm Hg 以上), 適當温度に真空に引きつづき約 15 mn 保持後, コックを切替えて手早く水素を導入すると共に下栓を引き抜き試料を水中に落下せしめる。冷却後メチルアルコールにて脱水洗滌し, 乾燥後直ちに分析に供する。

IV. 軸受鋼及び肌焼鋼中のサンド組成

以上の要領で焼入試料を調製することによつて炭化物処理が容易となり, 良結果を得ることを認めたので, 更に軸受鋼および肌焼鋼中のサンドを定量し, その組成中の Cr_2O_3 量について調査した結果の一例を Table 4 に示す。しかし Cr_2O_3 量は SiO_2 或いは Al_2O_3 量よりも遙かに少いことを認めた。

Table 3. Comparative results by preparation of samples and quenching procedure.

Specimen No.	Period of sampling	Total sand %	Sand composition (%)					Remarks
			SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	
28180 0.93% C 1.43% Cr 0.32% Si 0.44% Mn 0.017% P 0.020% S 0.15% Ni 0.15% Cu	Before lime addition	0.0067	60.60	15.00	20.00	3.34	0.33	Drilling samples vacuum quenching (1100°C) (15mn) Cutting sample (1100°C) (2 h) water quenching oil quenching
	Middle of oxidizing period	0.0303	67.70	7.02	19.30	5.62	0.35	
	Last of oxidizing period	0.0194	52.80	8.34	31.65	6.11	0.56	
	Before tapping	0.0091	53.80	11.25	26.25	7.50	1.12	
	Ladle ①	0.0090	48.25	12.50	30.15	5.00	2.85	
	" ②	0.0080	50.00	15.72	24.87	5.72	3.14	
	" ③	0.0084	56.30	18.30	15.50	7.05	1.69	
	" ④	0.0080	55.00	21.50	12.50	6.26	2.75	
	" ⑤	0.0100	53.00	16.00	20.00	5.80	3.40	
	Before lime addition	0.0063	64.10	11.37	20.50	3.30	0.40	
	Ladle ①	0.0092	50.00	12.70	29.10	4.00	4.00	
	" ②	0.0091	56.00	10.00	24.00	5.60	4.00	
	" ③	0.0093	55.15	15.20	17.40	8.48	3.26	
	" ④	0.0086	56.50	17.70	13.00	9.52	3.23	
	" ⑤	0.0097	53.00	13.25	21.70	7.10	4.70	
" ⑤	0.0092	53.12	14.15	21.70	6.51	3.70		



- 1 Water tank
- 2 Gas holder
- 3 } Cock
- 4 }
- 6 }
- 5 Gas wash bottle (alkali pyrogallol)
- 7 Manometer
- 8 Down handle
- 9 Peep window
- 10 Socket (Brass)
- 11 Molybdenum wire
- 12 Silica tube
- 13 Silandum
- 14 Furnace body
- 15 Pyrometer
- 16 Specimen case (iron wire net)
- 17 Specimen
- 18 Socket (Brass)
- 19 Mirror

Fig. 3. Vacuum quenching apparatus.

V. Cr を含む各種鋼の焼入必要範囲

- (1) 試料の種類および調製法

13% Cr 鋼, 18-8 不銹鋼, 並びに各種低 Cr 鋼を対象として, C 量を変化しその焼入必要範囲を検討した。

Table 4 Example of sand composition in bearing-steel and case-hardening steel.

Specimen No.	Sample making	Total sand (%)	Composition of sand (%)						
			SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO		
Bearing-steel ①	Cutting sample	0.0103	0.0023 22.66%	0.0015 14.66%	0.0062 60.00%	0.0001 ₆ 1.60%	0.0001 ₆ 1.60%		
	Drilling sample	0.0097	0.0030 30.92%	0.0013 13.40%	0.0050 51.55%	0.0001 ₂ 1.24%	0.0001 ₆ 1.65%		
	Drilling sample	0.0169	56.40	8.18	26.35	5.45	0.79		
	Drilling sample	0.0103	41.00	13.10	41.00	1.38	3.28		
④	Cutting sample	0.0101	31.68	9.90	55.45	0.89	1.58		
Case-hardening steel ⑤	Cutting sample	0.0115	20.87	2.74	75.78	0.35	tr		
	Drilling sample	0.0100	14.74	3.15	81.05	0.40	tr		
	⑥	Cutting sample	0.0088	42.00	2.60	14.30	0.40	40.20	
	⑦	Cutting sample	0.0098	6.10	1.80	89.00	0.30	2.60	
Element No.	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Gr %	Mo %	Cu %
①	0.96	0.35	0.42	0.009	0.004	0.22	1.25	—	0.16
②	0.99	0.31	1.06	0.014	0.010	0.38	1.05	—	0.18
③	0.94	0.29	0.40	0.013	0.013	0.24	1.29	—	0.22
④	0.96	0.16	0.42	0.016	0.018	—	1.14	—	—
⑤	0.18	0.09	0.62	0.013	0.010	1.82	0.56	0.22	—
⑥	0.22	0.21	0.56	0.010	0.010	1.77	0.50	0.25	0.19
⑦	0.17	0.24	0.67	0.013	0.005	1.67	0.56	0.32	0.19

Table 5. Materials used.

Element (%)	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
Pure iron	0.02	tr	tr	0.003	0.001	0.01	—
Metallic Si	0.03	99.56	0.02	0.016	tr	—	—
Fe-Cr	0.08	0.65	0.30	0.042	0.084	—	62.74
Metallic Mn	0.94	1.01	96.90	0.054	0.004	—	—

なお試料の調製は次の如くに行つた。

- i) 溶解炉……35K.V.A 高周波電気炉
- ii) 溶解量……500 g
- iii) 使用材料……Table 5 に示す。
- iv) 鍛造……Fig. 4 に示す。

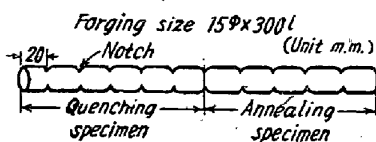


Fig. 4. Forging of sample.

- v) 熱処理……焼入試料 (1100°C × 1.5h W.C.)
焼鈍試料 (850°C × 1.5h F.C.)

vi) 仕上……表面スケールをグラインダーにて除去後ノッチ部 (Fig. 4 参照) を破断若しくは鋸にて切断し、アルコール、ベンゾールにて洗滌し、約 100 g 以上を調製する。

(2) 実験結果

i) 13% Cr 鋼

試料の化学成分およびその実験結果は Table 6 に示す如くで、大体 C 量 0.04% 以下では操作何等支障はないが 0.06% 以上になると焼入を行う必要が認められる。

ii) 18% 不銹鋼

試料の化学成分およびその実験結果を Table 7 に示す。13% Cr 鋼の場合と同様に大体 C 量 0.06% 以上は予め焼入を行う必要がある。また Mo 含有試料は硫酸に対して比較的難溶であるので溶解処理に注意をせぬと意外に不良な結果を得る。更に Ti 含有試料においては焼入しても TiC が未分解の儘残留して、サンドとの分離を不良ならしめる。

iii) 各種低 Cr 鋼

試料の化学成分およびその実験結果を Table 8 に示す。Cr 量約 1%, C 量約 0.7% 迄は焼入する必要のないことが窺われるが実際的には更に多くの因子が介在

Table 6. Experiment of 13% Cr steel.

Alloying element		Heat treatment	* Times by KMnO ₄ treatment	Total sand (%)	Composition of sand (%)					Remark
C%	Cr%				SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	
0.04	12.92	Quenching	1	0.0205	0.0162	0.0003	0.0004	0.0005	0.0030	* In order to decompo- sed the carbide
		Annealing	1	0.0200	0.0160	0.0002 _s	0.0004	0.0005	0.0027	
0.06	12.88	Quenching	1	0.0370	0.0280	0.0025	0.0020	0.0018	0.0028	
		Annealing	7	0.0305	0.0227	0.0014	0.0017	0.0016	0.0025	
0.13	13.00	Quenching	7	0.0350	0.0274	0.0017	0.0012	0.0015	0.0030	
		Annealing	8	0.0285	0.0219	0.0013	0.0011	0.0015	0.0026	
0.20	12.65	Quenching	1	0.0405	0.0297	0.0032	0.0012	0.0020	0.0040	
		Annealing	8	0.0331	0.0254	0.0012	0.0010	0.0016	0.0038	

Table 7. Experiment of 18-18 stainless steel.

Alloying element (Si 0.5%, Mn 0.4%)					Heat treatment	Time by KMnO ₄ treatment	Total sand (%)	Compositibn of sand (%)				
C%	Cr%	Ni%	Mo%	Ti%				SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
0.06	17.34	8.20	—	—	Quenching	1	0.0460	0.0335	0.0026	0.0008	0.0010	0.0058
					Annealing	5	0.0381	0.0313	0.0020	0.0004	0.0010	0.0046
0.19	18.30	8.15	—	—	Quenching	1	0.0462	0.0318	0.0044	0.0014	0.0038	0.0049
					Annealing	7	0.0341	0.0264	0.0028	0.0002	0.0006	0.0042
0.20	18.50	8.00	—	—	Quenching	1	0.0402	0.0253	0.0057	0.0019	0.0014	0.0059
					Annealing	5	0.0302	0.0206	0.0028	0.0003	0.0010	0.0055
0.06	17.34	8.20	—	0.24	Quenching	2	0.0240	TiC was tested to remain with the sand				
					Annealing	5	0.0226	Nitride is trace				
0.17	18.20	7.90	—	0.21	Quenching	2	0.0200	TiC was tested to remain with the sand				
0.08	17.34	8.10	0.66	—	Quenching	2	0.0454	0.0258	0.0066	0.0023	0.0043	0.0064
0.12	17.68	8.00	0.62	—	Quenching	1	0.0284	0.0162	0.0020	0.0006	0.0013	0.0080
0.20	17.86	8.10	0.60	—	Quenching	2	0.0409	0.0227	0.0058	0.0011	0.0040	0.0075
0.08	18.30	8.10	0.62	0.29	Quenching	4	0.0662	TiC is as above				
					Annealing	7	0.0138					
0.11	18.56	8.10	0.62	0.17	Quenching	2	0.0417	TiC is as above				
					Annealing	7	0.0165					
0.15	18.73	7.90	0.60	0.18	Quenching	2	0.0315	TiC is as above				
					Annealing	5	0.0218					

するのでその限界を厳密に規定することは極めて困難である。従つて大体C量 0.7% 以上の低 Cr 鋼に対しては予め焼入処理を行う事が望ましい。

VI. 結 言

Cr 鋼中の Cr₂O₃ 介在物定量法としては温硫酸法が適当で、これに関連して高炭素クロム鋼に対しては試料の調製に当り予め焼入を施すことによつて、カーバイドを容易に分解することを認めたが、以上の結果を括約すると次の如くである。

1) サンド組成中 Cr₂O₃ は SiO₂, Al₂O₃ と同様酸に対して可成り強靱で侵されぬ故、温硫酸法によつて充分定量し得る。但し高炭素クロム鋼は予め焼入を行つてカーバイド処理を容易にする必要がある。

2) 高炭素クロム鋼 (軸受鋼), 低炭素クロム鋼 (肌焼

鋼) 中の Cr₂O₃ 量は、一般に SiO₂, Al₂O₃ 量に比して僅少であるので非金属介在物の主成分としては、珪酸塩若しくはアルミ酸塩であると考えられる。

3) 13% Cr 鋼, 18-8 不銹鋼はいずれも焼入して分析に供することが望ましい。但し 18-8 鋼に Ti 含有のものは焼入しても TiC は分解し難く、サンド定量の妨害となる。また Cr 量と C 量とは大体前者 1% に対して後者が 0.7% 程度迄は焼入する必要がないと思考される。(昭和 30 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 鉄鋼化学分析全書, 上巻 144, 下巻 430,
- 2) 日本學術振興會編, 鉄鋼迅速分析法, 1
- 3) J.H.S. Dickenson, J.I.S.I., 113 (1926), 177
- 4) 小林, 鉄と鋼, 28 (1942), 641

Table 8. Experiment of low-Cr steel.

Alloying element (%)				Heat treatment	Time by $KMnO_4$ treatment	Total sand (%)	Composition of sand (%)				
C	Cr	Si	Mn				SiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	Al_2O_3
0.19	0.30	0.11	0.15	Quenching	1	0.0523	0.0465	0.0001 ₈	0.0012	0.0007	0.0038
				Annealing	1	0.0506	0.0450	0.0001 ₅	0.0011	0.0007	0.0035
0.22	0.56	0.16	0.22	Quenching	1	0.0424	0.0363	0.0002 ₃	0.0018	0.0007	0.0035
				Annealing	2	0.0406	0.0344	0.0001 ₈	0.0018	0.0007	0.0037
0.24	1.05	0.27	0.28	Quenching	1	0.0442	0.0353	0.0003 ₂	0.0027	0.0013	0.0045
				Annealing	2	0.0415	0.0337	0.0003 ₂	0.0026	0.0011	0.0040
0.37	0.65	0.07	0.13	Quenching	1	0.0211	0.0176	0.0003 ₇	0.0005	0.0006	0.0020
				Annealing	3	0.0205	0.0176	0.0001 ₉	0.0005	0.0005	0.0018
0.50	0.67	0.39	0.14	Quenching	1	0.0159	0.0138	0.0001 ₈	0.0004	0.0005	0.0011
				Annealing	3	0.0158	0.0137	0.0001 ₅	0.0003	0.0004	0.0012
0.58	0.70	0.16	0.39	Quenching	1	0.0321	0.0271	0.0003 ₁	0.0013	0.0007	0.0027
				Annealing	3	0.0314	0.0263	0.0002 ₃	0.0014	0.0016	0.0029
0.36	1.06	0.22	0.15	Quenching	1	0.0238	0.0200	0.0006 ₀	0.0007	0.0006	0.0020
				Annealing	3	0.0241	0.0205	0.0003 ₀	0.0007	0.0006	0.0021
0.46	1.03	0.15	0.15	Quenching	1	0.0241	0.0200	0.0005 ₁	0.0006	0.0007	0.0021
				Annealing	3	0.0232	0.0193	0.0003 ₇	0.0005	0.0007	0.0020
0.56	1.07	0.17	0.19	Quenching	1	0.0351	0.0282	0.0004 ₃	0.0023	0.0011	0.0030
				Annealing	3	0.0337	0.0273	0.0003 ₄	0.0022	0.0008	0.0030
0.73	1.02	0.23	0.25	Quenching	1	0.0277	0.0232	0.0002 ₀	0.0015	0.0008	0.0019
				Annealing	3	0.0265	0.0221	0.0001 ₆	0.0013	0.0008	0.0021
0.80	1.08	0.21	0.27	Quenching	1	0.0345	0.0284	0.0005 ₃	0.0018	0.0015	0.0020
				Annealing	3	0.0294	0.0243	0.0004 ₀	0.0015	0.0013	0.0018
0.85	1.11	0.28	0.25	Quenching	1	0.0395	0.0309	0.0005 ₁	0.0037	0.0018	0.0026
				Annealing	5	0.0353	0.0276	0.0003 ₆	0.0032	0.0016	0.0024

Remarks:

High C-Cr steel (0.95% C, 1.27% Cr, 0.34% Si, 0.34% Mn)
 Cr-Mn steel (0.96% C, 1.14% Cr, 0.49% Si, 1.01% Mn)
 Cr-Mo steel (0.78% C, 0.83% Cr, 0.37% Mo, 0.25% Ni)

The carbide of annealing samples were not decomposed by $KMnO_4$ treatment several times.

Cr-Mo steel (0.41% C, 0.95% Cr, 0.21% Mo, 0.42% Mn, 0.03% Ni)

The carbide of annealing samples was decomposed easily by $KMnO_4$ treatment.