

- 3) C. S. SMITH and L. GUTTMAN: Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Petrol. Engrs., 197 (1953), p. 81

543.21:546.3-31:620.192.45

1669.15'26-196

(204) ヨードメタノール法による高炭素、クロム鋼中の酸化介在物の定量

関東特殊製鋼, 研究部

No. 64366

工博 岡 友美・根本 弘

○細井 朝次・山崎 金治

Determination of Oxide Inclusions in High-C, Cr Steel with Alcoholic-Iodine Method.

Dr. Tomomi OKA, Hiroshi NEMOTO, Asaji Hosoi and Kinji YAMASAKI.

I. 緒 言

ヨードメタノール法¹⁾によつて合金鋼, 特に, 高 C-Cr 鋼中の酸化介在物を定量し, 満足しうる結果を得ることは, 困難であるので, まだ定量法は知られていない。これは, 鋼に対するヨードメタノール液の溶解作用が, 他の溶解法 (たとえば, 酸溶解法²⁾) に比して, おだやかであることが, おもな原因であるように思われる。

そこで, Cr 合金鋼の酸化介在物を定量するために, ヨードメタノール法を用いる場合, 次のような点に, 特に考慮がはらわれなければならない。

(1) 分析される鋼試料の顕微鏡組織は, 耐薬品性の大きいマトリックスの部分 (たとえば, 残留オーステナイト, マルテンサイト) を, もたないような組織であること。

(2) Cr などが多量に固溶したセメンタイトを含まないこと。

(3) 鋼試料の形状は, 介在物の抽出時間を, なるべく短縮できるようなものとする。また, 抽出の条件を適当にすることによつて, その時間を短縮しうるようにする工夫も, 必要である。そのためには, たとえば, 削試料を用いる。

(4) 抽出された残渣から, 氧化物以外の混入物を, 容易に除去し得るように, 分析操作を工夫すること。

高 C-Cr 鋼は, 焼鈍, その他の操作により, 比較的高温度に長時間保持されると, セメンタイト中の Cr がマグネットにより分離できなくなる程度に, 高くなりやすい。このような鋼試料の酸化介在物は, 分析することが困難である。

いつたん, セメンタイト中に Cr が平衡状態に近くまで固溶した鋼試料を, 熱処理により, 分析可能なように改善することは, きわめて難しいので, 鋼を溶湯から冷却する途中で, 適当な処理を行なつて, セメンタイトの組成を, 分析に適当なものにするようにしなくてはならない。

一方, 鋼試料のヨードメタノール法による迅速な溶解には, 表面積の大きい削り試料を用い, さらに, 悪影響のない限り, なるべく高温で処理して, 鋼試料の溶解速度を早めて行なうことが必要である。

上述のような条件をそなえた (好ましい) 試料を得るための処理としては, 試料を適当な速度で冷却することが, 最も簡便で, 実際的であると考えられる。しかし, 冷却速度があまり速すぎると, 削ることができなくなると同時に, マルテンサイトや, 残留オーステナイトのような, 耐薬品性の大きな組織が残ることになる。

これらの条件を満たして, 酸化介在物の分析を容易にする組織は, ベイナイト, またはトルースタイトである。このような組織を得る方法は, 鋼を溶湯から冷却する際凝固後, 適当な量の薬灰を用いて, 徐冷すればよい。これは経験的に知り得たことであるが, 實際上このような組織が得られればよいわけである。

このような組織の鋼試料を, 削り試料とするとなお, 残渣抽出後のセメンタイトのマグネットによる分離, アルカリ洗浄による窒化物の除去などのごとく, 抽出操作 (磁気攪拌溶解法³⁾) に若干の改良を加え, NB S 標準試料を用いて, それらをチェックしたところ, よい結果を得ることができた。

そこで, 実際試料にこれを適用した場合, マトリックスのとけ残り, およびセメンタイトの混入が心配されるので, これらのチェックするため, 真空溶融法, および酸溶解法による比較を行なつたが, 心配されたこともなく, 上述のようないろいろの困難さを解決することができたように思われるので, ここに報告する。

II. 実験結果および結果に対する考察

1 酸化介在物の抽出

1) 試 料

鋼試料の組織は, ベイナイトもしくはトルースタイトとし, ドリルによる切粉を試料とする。分析用小型鋼塊から, カutting グラインダーによつて, 分析試料旋削部を切出した後切断面に肉眼的なきずのないことを確認してから, ボール盤にて, 10メッシュ程度のうすい試料を旋削し, 均一にまぜて, 四塩化炭素を用いて, 数回洗浄する。

2) 溶解用ヨード・アルコール液

金属ナトリウムを用いて, 2回蒸留脱水した特級メタノール (岩井化学製) 100 ml に対して, 特級ヨード (柳島化学製) を 8g の割合で溶かして, 静置後ろ過し, 濾液を用いる。

3) 分析操作

残渣の抽出装置, および抽出方法は, 文献⁴⁾に示されたものとはほぼ同様であるが, 異なっているおもな点は, ヨード量と, 試料の量との比率 (12g-I₂/1g-鋼試料), 加温溶解 (60°C 以下), および削り試料 6g を 2g づつ三分して用いる点とである。ろ過の前に, 残渣をいつたんビーカーにあげ, 無水メタノールを用いて, フラスコ中に残留した残渣をビーカーに移す。この液中に, ビニールで被覆したマグネットを浸し, ビーカーを振りながら, 磁性成分を, 十分にマグネットに付着させる。マグネットを浸したまま傾瀉して, 非磁性成分を, 液とともに濾紙パルプをつめたグーチャーつぼの上に移し, 吸引ろ過する。

ビーカー中に残った磁性成分には, 再び無水メタノールを加えて, マグネットを浸したまま, よく振つて, 傾瀉する。これを 3~4 回繰返して, 非磁性残渣を磁性成分

Table 1. Oxide contents in NBS standard steel samples.

Sample number	Standard oxygen contents (%)	Method of analysis	Oxide contents (ppm)					Total oxygen (ppm)	Number of trials
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃		
1401	0.017	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	53.3	46.1	473.1	44.4	2.8	166.5	3
			54.8	47.8	8.5	5.8	0	54.9	2
1042	0.017	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	41.3	46.1	479.8	56.8	5.4	165.2	3
			38.7	49.5	64.1	7.1	0	59.8	2
1044	0.009	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	71.7	43.5	122.9	0	0	86.1	3
			63.1	38.0	0	0	0	51.5	2
1045	0.007	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	34.5	53.1	53.8	52.8	4.1	69.3	2
			34.0	56.1	5.8	11.5	0	48.4	2
1047	0.017	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	49.9	123.0	253.3	9.8	2.2	143.9	3
			52.6	126.8	0	0	0	87.7	2

I₂-MeOH: proposed method, hot-HNO₃; hot HNO₃ method.

から十分に分離する。

洗浄は、無水メタノール、ヨードカリの飽和メタノール液、および 10% NaOH・メタノール液によつて、それぞれ数回づつ繰返し行なう。一個のフラスコ中の残渣を完全に分離、濾過し、洗浄後、その残渣の上に次のフラスコの残渣を同様に処理濾過して、合計 3 個分を一緒にする。洗浄は、洗液中にヨードを認めなくなる時をもつて終了とする。

酸化介在物の分別定量操作は、比色法による通常の方法である。

2. NBS 標準試料中の酸化介在物の分析結果、およびその検討

用いた試料は Table 1 に示すような 5 個の NBS 試料である。これらの試料は、いずれも微粒パーライト+フェライト組織で、独立のセメンタイトはふくまれていないものであり、これらは、本定量分析に適した試料である。

酸化介在物を、上述の操作により抽出分析した結果を同じく Table 1 に示す。この結果から明らかなように全酸素量は、いずれもきわめて標準値とよい一致を示して、この方法が、十分実用になるものであることがわかる。なお、同表には、同一試料による温硝酸法による結果も示したが、信頼性があるとされている SiO₂ および Al₂O₃ の結果については、本法によるヨードメタノール法の結果と、きわめてよい一致を示していることがわかる。

これらの結果から明らかなように、試料切削時に酸化介在物がぬけおちたり、あるいは切削中に鋼が酸化されたりするようなことはおこっていないように思われるので、それらの点については、試料の切削において、十分な注意が必要であるが、注意して行なえばこの心配はまざらないとしてよい。

抽出残渣から、窒化物を除去するためにアルカリを用いて洗浄しているが、これによる SiO₂ のロス Table 1 の結果にみるように、おこっていないように思われる。

3. 高 C-Cr 鋼試料中の酸化介在物の分析結果

Table 2. Chemical composition of samples.

Sample number	Chemical composition (%)				
	C	Si	Mn	Cr	Al
1	0.83	0.20	0.31	2.31	0.010
2	0.80	0.25	0.28	2.10	0.013
3	0.84	0.45	0.33	2.20	0.012
4	0.64	0.25	0.20	1.42	0.009
5	0.79	0.37	0.29	2.10	0.011
6	0.82	0.23	0.34	1.78	0.008
7	0.79	0.17	0.28	1.62	0.010
8	0.79	0.25	0.33	1.82	0.005
9	0.80	0.24	0.32	1.80	0.007
10	0.85	0.31	0.34	1.84	0.007

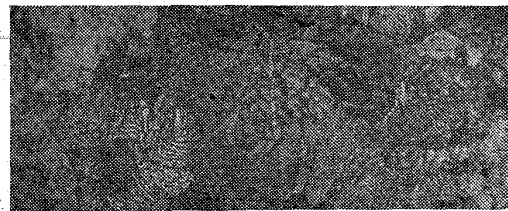


Photo. 1. Microstructure of the sample No. 1 listed in Table 2.

X 500, etched with 2% nital.

用いた試料の化学組成は、Table 2 に示す。いずれも 15 t 塩基性電弧炉から、6 kg-スプーンでくみ上げ、分析試料採取用 V 型金型ケースに铸込んで、凝固後、薬徐冷したものである。

Photo. 1 に顕微鏡組織の例を示すが、これにより明らかなごとく、いずれもトルースタイトで、分析に適した組織となつている。

分析結果は Table 3 に示す。これらの結果においても SiO₂ および Al₂O₃ は、温硝酸法、または温硫酸法の結果ときわめてよく一致している。また、全酸素量は真空溶融法による結果とよく一致している。

III. 結 言

ヨードメタノール法による、高 C-Cr 鋼中の酸化介在

Table 3. Oxide contents in the sample shown in Table 2.

Sample number	Method of analysis	Number of trials	Oxide contents (ppm)					Total oxygen (ppm)	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	by residue analysis	by vacuum fusion
1	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	6	13.3	16.1	4.5	4.0	3.8	17.8	19
		2	13.0	15.1	1.3	0	0	14.3	
2	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	26.1	21.7	33.6	6.7	7.9	35.6	32
		1	24.0	20.6	9.4	tr.	4.8	26.1	
3	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	25.2	20.8	22.4	5.3	3.8	30.6	29
		1	23.5	18.9	9.0	tr.	1.6	23.9	
4	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	28.0	16.6	35.0	12.4	4.8	34.8	—
		1	28.0	36.5	11.2	5.3	4.1	37.1	
5	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	23.8	17.2	27.4	6.7	5.7	30.2	31
		1	22.9	16.6	6.3	4.9	3.2	23.5	
6	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	6	7.3	12.3	13.9	2.7	4.1	14.7	13
		2	7.9	12.7	8.5	0	0	12.1	
7	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	20.3	16.8	27.8	8.0	6.0	28.6	—
		1	16.7	17.8	27.4	0	3.2	24.4	
8	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	17.1	15.9	24.2	8.9	5.4	25.7	25
		1	13.0	14.7	7.2	0	2.2	16.1	
9	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	34.2	25.7	26.5	16.4	17.1	45.3	43
		1	32.3	24.0	10.8	11.1	7.9	35.9	
10	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	30.8	25.1	10.8	8.0	6.0	34.3	36
		1	28.9	23.2	4.5	4.4	2.9	29.2	

I₂-MeOH: proposed method, hot-HNO₃: hot-HNO₃ method,
hot-H₂SO₄: hot-H₂SO₄ method.

物の定量法を検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

1. 分析に用いる試料の組織を、ペイナイト、もしくはトルースタイトのごとき、フェライト+微粒カーバイドにすると、定量操作は容易となり、ほぼ満足すべき定量値が得られる。

2. 分析操作を次のごとく改良した。

(1) 試料の溶解は、削試料を用いて 60°C 以下の加温溶解を行なう。

(2) 残渣中の磁性成分は、ビニールで被覆したマグネットを、ヨードメタノール液中に浸して行なつて、分離を容易とする。

(3) 残渣中の窒化物は、アルカリ洗浄によつて除去する。

3. 上述の操作により NBS 標準試料鋼、および Cr 鋼中の酸化介在物を抽出定量して、満足すべき結果を得ることができた。

残渣の物理的手段による定性ならびに若干の定量法の改良については、今後検討すべき問題である。

文 献

- 1) J. E. GARSIDE et al.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 185 (1957), p. 95~103
- 2) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (昭和 38 年), p. 138~143 (日刊工業新聞社)

- 3) W. KOCH et al.: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1956), p. 279~286
- 4) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (昭和 38 年), p. 148~149, [日刊工業新聞社]

543.402.5:542.944.103:546.3-31

669.15782-198

(205) フェロシリコン中の酸化物定量について

東北特殊鋼

菅野 清・大沼 光輝

東北大学金属材料研究所 理博 後藤 秀弘

Determination of Oxide in Ferro-Silicon. 7P2111~2114

Kiyoshi KANNO, Kōki ŌNUMA and Dr. Hidehiro GOTŌ.

I. 緒 言

従来フェロシリコン中の酸化物定量に関する研究は少ないが、これらの報告^{1)~3)}によると、試料粒度、塩素化温度などについて、なお研究の余地が認められる。

著者らは本定量における試料粒度、塩素化温度ならびに時間について、系統的な研究を行ない、工業的に十分