

620.192.45:541.451:669.14.018.24
 :669.15'26-194

(180) 1% C-1.5% Cr 軸受鋼中の酸化物系介在物の定量

八幡製鉄, 光製鉄所

金井俊睦・竹内英麿・○若松道生

Determination of Oxide Inclusions in 1% C-1.5% Cr Bearing Steel.

Toshimitsu KANAI, Hidemaro TAKEUCHI and Michio WAKAMATSU.

1. 緒 言

軸受鋼中の酸化物系介在物の定量に温硫酸溶解抽出法を適用している報告^{1)~3)}があるが, この方法では試料を多く必要とするため, 抽出時間および分離時間が長くなるると同時にまた分析値も低値への傾向があるといわれている。そこで電解抽出法およびヨウ素アルコール抽出法によつて軸受鋼中の酸化物系介在物を分析できるかどうかの確認, およびこれらの方法による分析法を確立するためあらかじめ試料を熱処理して炭化物を少なくしたものを, および通常のものについて種々の分離方法で抽出分離をおこない最も妥当な分離条件を求めることにした。鋼中に Cr を含んだ炭化物が存在するとヨウ素アルコール抽出法でも溶けないで残渣として残つてくるのでそのまま分析して求めた。酸素量は当然真空溶融法の酸素分析値にくらべて非常に高値となる。

したがつて酸化物系介在物のみを定量するには, その残渣をさらに Klinger-Koch 式塩素処理装置を使用して Cr を含んだ安定な炭化物を分解する必要がある。

一般的な塩素化の条件については種々の検討が行なわれているが軸受鋼については行なわれていないので, この塩素化条件の検討も併わせて行なつた。

2. 実験方法

2.1 実験用試料

2.1.1 試料は連続铸造により製造された SUJ-2 の軸受用鋼管でその取鍋分析値は Table 1 に示す通りである。

2.1.2 試料はこのチャージから選んだ以下のものである。

- (1) 铸造ブルームから切出した铸造ままの試料。
- (2) 上記試料の一部をアルゴン中で 1200°C × 16hr の熱処理をほどこした試料。
- (3) 上記ブルームから製造工程に流れ, 熱間押出法により作られた球状化処理のほどこされた鋼管から採取した試料。

2.1.3 試料の形状

- (1) 電解抽出法: 60mm × 20mm × 10mm
- (2) ヨウ素アルコール抽出法: ボール盤削り粉

2.2 抽出条件

2.2.1 電解抽出法

電解槽は Koch-Sundermann 式縦型を使用して,

Table 1. Chemical composition of sample. (%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Sample	1.00	0.26	0.41	0.012	0.008	1.48	0.04

電解溶液はクエン酸ナトリウム 50g, 臭化カリウム 12g を水 1l に溶解して pH を約 6.0 に調節する。電流密度を 10mA/cm² として電解した。

この条件で処理に約 20 hr を要した。

抽出残渣処理法はクエン酸ナトリウム溶液(2%)で2回, 蒸留水で1回, 水酸化ナトリウム溶液(2%)で1回塩酸(1%)で1回およびメチルアルコールで2回それぞれ遠心分離した。

つぎに遠心分離管のままアスピレーターに取り付けて管底にメチルアルコール分が認められなくなるまで吸引乾燥する。

そして遠心分離管のまま真空定温乾燥器へ移して約60°Cで2hr乾燥させる。

2.2.2 ヨウ素アルコール抽出法

1956年に前川氏らが学振19委員会に報告された磁気攪拌装置⁴⁾を用いてヨウ素 30g をメチルアルコール 250ml に溶解して装置の 500ml 三角フラスコに入れ, 高純度アルゴンガスをやや激しく通じて脱酸する。

つぎに高純度アルゴンガスを通じながらアダプターを手早く切り離して 5g の試料を入れ, 高純度アルゴンガスが逆流しない程度に通じながら溶液温度 60±3°C に保ち約 5 hr 攪拌しながら溶解する。

抽出残渣の処理はヨウ素の着色がなくなるまでメチルアルコールをくり返し加えて遠心分離する。

つぎに遠心分離管のままアスピレーターに取り付けて管底にメチルアルコール分が認められなくなるまで吸引乾燥する。そして遠心分離管のまま真空定温乾燥器へ移して約 60°C で 2 hr 乾燥する。

2.3 塩素化処理条件

KLINGER-KOCH⁵⁾ によつて開発された塩素処理装置⁴⁾を用いてそれぞれの抽出残渣について 200°C, 300°C, 400°C および 500°C で 3 hr 塩素化した。

昇華温度はいずれも 800°C で 2 hr として最適塩素化条件を求めた。

2.4 分析方法⁴⁾⁶⁾

- SiO₂: ケイモリブデン青吸光光度法
- Al₂O₃: アルミノン吸光光度法
- FeO: ニトロソ R 塩吸光光度法
- Cr₂O₃: シフェニールカルバジット吸光光度法
- MnO: 過マンガン酸吸光光度法

3. 実験結果および考察

3.1 残渣収率の比較検討

電解抽出法ではほとんどすべての非金属介在物が抽出されるのに対して, ヨウ素アルコール抽出法は炭化物などが溶解するといわれている。

しかし今回の実験から軸受鋼のような C 1%前後と比較的 C 含有量の多い鋼種については電解抽出法はもちろんのこと, ヨウ素アルコール抽出法でも残渣が多く塩素化処理が困難であつた。

そこで鋼中の巨大炭化物が溶体化処理することによつて均熱拡散することに着目して, あらかじめ熱処理をして炭化物を減らした試料から抽出分離した結果と末処理の試料との比較を Fig. 1 に示す。

電解抽出法による as cast 試料の残渣は約 13% もあつた。したがつてその中から塩素化処理をして酸化物を

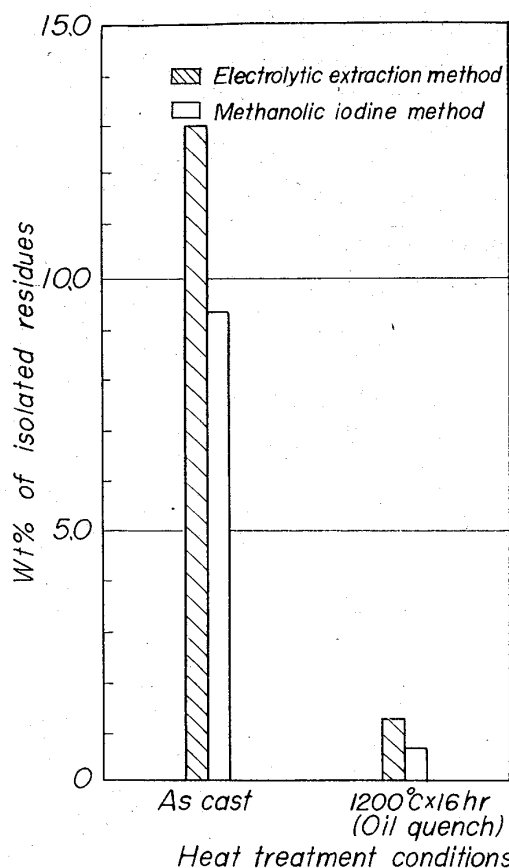


Fig. 1. Comparison of residue amounts isolated by the two method for as cast and heat treated specimens.

分離することは困難であつた。

一方ヨウ素アルコール抽出法では8%以上抽出されており、この場合にも同様酸化物を分離することは困難であつた。

したがつて炭化物を減らすために10hr以上アルゴン気流中で熱処理して、抽出分離したその残査量を求めたところ、Fig. 1のようにas castのものと比較してその量が著しく減少して約1%となつた。さらに電解抽出法とヨウ素アルコール抽出法を比較するとヨウ素アルコール抽出法は分析時間が約1/4に短縮され、また炭化物の分解などの利点があるため適当であると考えられる。その残査量では塩素化処理も容易なのでこのものについて塩素化条件を検討した。

3.2 塩素化処理条件の検討

熱処理試料をヨウ素アルコールで抽出して200°C, 300°C, 400°Cおよび500°Cで3hr塩素化して分析した結果をTable 2に示す。

つぎに連続製造ブルームから製造工程に流れ、熱間押出法により作られた球状化処理のほどこされた鋼管について同様の操作を試みた。その結果をFig. 2に示す。

Fig. 2より鋼管の場合には塩素化温度が200°Cの場合FeO, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂量とも多いが300°C以上ではFeO, Cr₂O₃量が著しく減少しており400°C以上ではほとんど変化していない。しかしAl₂O₃, SiO₂量は300°Cまで著しく減少して400°C以上では一様安定している。

Table 2. Influence of chlorination temperature in the chlorination method.

Sample No.	Chlorination temp. (°C)	Residue analysis (%)					Total oxygen (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO	
A-1	200	0.0130	0.0052	0.0053	0.0004	0.0002	0.0107
A-2	300	0.0088	0.0041	0.0019	0.0002	0.0001	0.0070
A-3	400	0.0060	0.0056	0.0008	0.0002	0.0002	0.0060
A-4	500	0.0055	0.0058	0.0003	0.0002	0.0001	0.0056

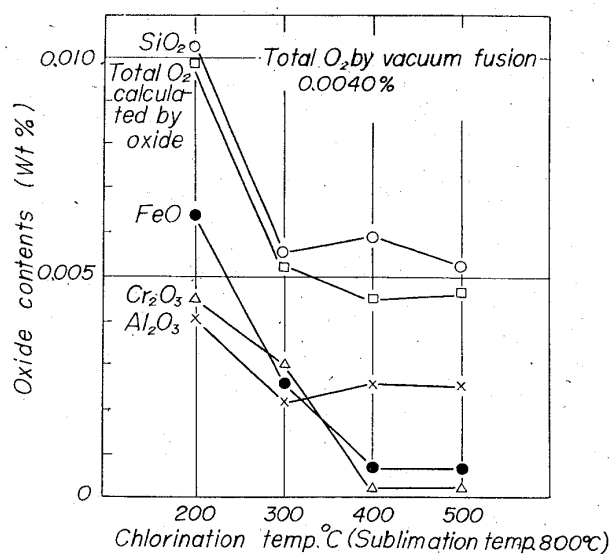


Fig. 2. Effect of chlorination temperature on the residue analysis.

一方これらの各元素の分析結果から計算した酸素量は200°Cから400°Cまで一様に低下しており、400°Cの塩素化処理で真空溶融法による酸素分析値0.0040%に近くなつている。

ブルームについてのTable 2の結果も個々の酸化物についてはFig. 2の傾向と一致しないものもあるが、塩素化温度400°Cで真空溶融法による酸素分析値と近くなつている。

Al₂O₃, SiO₂量が200°Cから300°Cまでさがっているが200°Cで残っているAl, Siの一部は(Fe, Cr, Si)₃CないしM₇C₃中に若干含まれている。Al, Siでこの塩素化が遅れたものと考えられる。

なお球状化処理した鋼管においてはヨウ素アルコール法で抽出した残査は約2%でのちの塩素化処理には支障がないので、ブルームのような熱処理は必要としないことがわかつた。

4. 結 言

ヨウ素アルコール抽出法—塩素処理法によつて1% C 1.5% Cr 軸受鋼中の酸化物系介在物定量法を検討した結果つぎのようなことが明らかとなつた。

(1) 軸受鋼中の酸化物系介在物を有効に抽出分離するためにはas cast試料は抽出前に1200°C×10hr以上アルゴン気流中で熱処理して炭化物を少なくする必要がある。

543.272.1:543.53:669.14

製品の鋼管はその必要はない。

(2) 抽出方法は分析時間の短縮、炭化物の溶解などの利点があるためにヨウ素アルコール抽出法を適用した方がよい。

(3) 軸受鋼中の酸化物系介在物を定量するに必要な最適塩素化処理条件は、塩素化処理温度 400°C × 3 hr, 昇華温度 800°C × 2 hr である。

文 献

- 1) 前川, 他: 鉄と鋼, 42 (1956) 2, p. 121
- 2) 細田, 他: 鉄と鋼, 42 (1956) 3, p. 368
- 3) 成田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 969
- 4) 学振19委編: 鉄鋼化学分析全書新版 8
- 5) W. Koch: Beitrage zur Mettallkundlichen Analysis, 1949
- 6) 池上, 他: 分析化学, 7 (1958), p. 636
- 7) 学振報告: 19委-2512, (1952)

(181) 速中性子放射化による鋼中酸素迅速定量法に関する研究

富士製鉄, 中央研究所

○志村一輝・浜中一男・天野 実

東京芝浦電気, 中央研究所 理博 藤井 勲

Quick Determination of Oxygen in Steel by Fast Neutron Activation.

Kazuteru SHIMURA, Kazuo HAMANAKA, Minoru AMANO and Dr. Isao FUJII.

1. 緒 言

製鋼作業で溶鋼中の酸素を C, Si などの普通元素と同じように迅速に定量することができるならば, 製錬, 造塊などの作業調整が容易になり, ひいては品質, 歩留りの向上から生産原価の低減が期待できる。この目的で筆者らは種々の酸素定量法について検討した結果, 速中性子照射による放射化分析法^{1)~5)}が現状では最も迅速かつ高精度の方法であると考え, これについて分析結果の真空溶融法との比較, 同一試料繰り返し測定における精度の検討, 試料調整法の検討, などを行ない, このほどその結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 放射化分析装置

実験装置としては, 東京芝浦電気株式会社中央研究所で開発され, 現在同所に設置されている工業用放射化分析装置⁶⁾である NAT-200 型“アクチバック (ACTIVA C)”を用いた。三重水素のターゲットは英, 仏などの外国製品および東芝中央研究所製の国産品を使用した。

同上装置によれば, 1 試料当りの定量に要する時間は試料調整時間を除けば約 1min 間である。

2.2 試料寸法

前記の実験装置用試料の指定寸法は, 直径 12 mm, 長さ 10mm の円筒形であり, 試料重量は鉄鋼試料の場合で 8.5~8.7g である。

2.3 標準試料の調整

蔗糖粉末に黒鉛粉末を混合して圧縮整形した試料, および電解鉄を大気溶解したものから丸

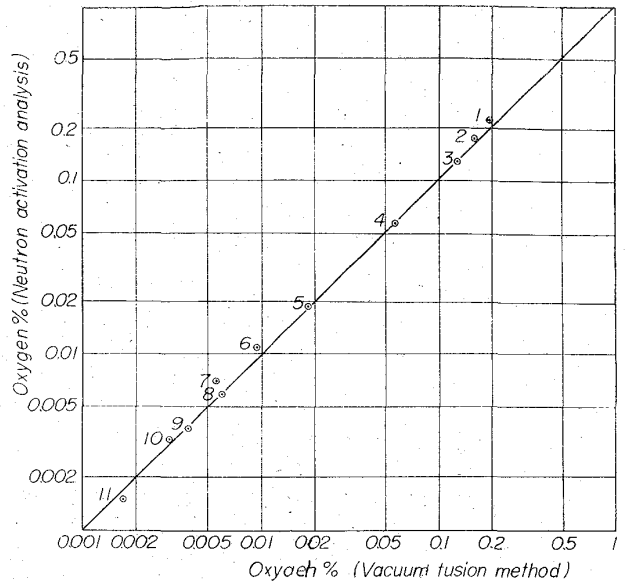


Fig. 1. Comparison of neutron activation analysis with vacuum fusion method.

棒を作り, これから切り出した試料の酸素分布がおおむね均一であると判断されたものの 1 個の 2 種類の標準試料を使用した。なお後者の試料の酸素含有量は 0.193% である。

2.4 真空溶融法

離合社製, 定容測圧式真空溶融ガス分析装置を使用した。放射化法を実施した後の試料を, くさび型に 4 等分し, おおのをおの分析し, それらの平均をもつて分析結果とした。使用浴は普通は鉄浴であるが, 試料中に Mn, Si, Al の内どれか, または Mn+Si が 1% 以上の場合, さらに前記の成分が 1% 以下でも酸素含有量がかなり低いと考えられた試料に対しては錫浴を用いた。

2.5 繰り返し精度の測定法

種々の酸素範囲での放射化法の測定精度を調査するため, いくつかの鉄鋼試料を調製し, これらの試料の繰り返し放射化定量を実施し, 測定日, および測定順序のちがいで酸素分析値の変動状況を調べた。実験は 1 週間に 1 日ずつ 4 週間にわたって行ない, 1 日につき各試料ごとに 10~11 定量を繰り返した。試料は, 高酸素試料として酸素 0.2% 前後のもの 1 個, 低酸素試料として酸素 0.0013% 前後のもの 1 個を使用し, さらに実験最終日だけ中酸素試料として酸素 0.015% 程度の試料 1 個を定量した。各実験日における測定は, ほぼ下図の順序にしたがって行なつた。

