

(211) 臭素メタノール分離-硝酸処理法による18-8ステンレス鋼の酸化物系介在物定量

大同鋼製, 中研究所央

○柳田 稔・工博 加藤剛志・工博 相山太郎
 Determination of Oxide Inclusions in 18-8 Stainless Steel by Bromine-Methanol Separating and Nitric Acid Treating Method.

Minoru YANAGIDA, Kōsi KATŌ and Tarō SUGIYAMA

1. 緒 言

ステンレス鋼の酸化物系介在物の化学的分離法として、温硫酸法のほか、電解分離-塩素処理法、ヨウ素メタノール溶解-塩素処理法などが報告されているが、温硫酸法は結果の信頼度に乏しいといわれており、また塩素処理を利用する方法では装置操作の煩雑さをまぬがれることはできない。本報告には18-8ステンレス鋼を対象とし、手軽でしかも正確な酸化物系介在物の定量法を求めることを目的として、ヨウ素および臭素のメタノール溶液による試料の溶解と分離残留物中の酸化物以外の不純物の除去方法について検討を行なった結果について述べる。

2. 実験方法

実験に利用した試料の調整法および基本的な実験操作などは次のとおりである。ヨウ素メタノール法分離装置¹⁾、および臭素メタノール法分離装置²⁾は、すでに報告されているものとの間に著しい相違はないので説明を省略した。

2.1 試料の調整

供試料には圧延材より切出した試片を用い、あらかじめ炭化物、窒化物などを固溶させる目的で溶体化処理(1150°C×2hr→水冷)したのち、分析に供する直前にドリルにより削粉を削出し、それを分析用試料とした。

2.2 ヨウ素メタノール溶液による試料の溶解

試料約10gを秤取し、これにヨウ素メタノール溶液(試薬1級メタノール500ccに試薬特級ヨウ素60gを溶解したもの)500ccを加え、溶液の温度を60±2°Cに保持しながら攪拌溶解した。

2.3 臭素メタノール溶液による試料の溶解

試料10~20gを秤取し、これにメタノール(試薬1級)200~300ccを加え、さらに臭素(試薬1級)20~30ccを徐々に加える。冷溶液法の場合には、溶液の温度を20°C前後に保持し、また加温溶液法の場合には、溶液の温度を60±2°Cに保持し、ともに攪拌しながら地鉄を溶解した。

2.4 分離した残留物中の不純物の除去

従来、この目的に対しては、塩素処理を利用した報告が多いが、装置操作とも

煩雑となるので、本実験においては、酸溶解法の残留物処理法として知られている硝酸酸化-過マンガン酸カリウム処理法を参考として、下記のごとく、AからDまで各種の残留物処理法を定め、各処理法を比較しつつその中からもつとも適正な処理法を選ぶことにした。

A: 鋼より分離したままの残留物。

B: Aを硝酸(1+3)にて処理したもの。

C: Bを過マンガン酸カリウム(飽和溶液)により処理したもの。

D: Cを水酸化ナトリウム溶液(5%)により処理したもの。

なおその場合処理に供するための残留物の捕集には濾過法を用い、残留物は濾紙とともに処理する方法を考案した。

2.5 分離残留物の組成分析

分離した残留物の組成は比色分析法により求めた。

3. 実験結果

3.1 試料分解液の種類および残留物処理の有無による分析結果の比較

ヨウ素メタノール溶液と臭素メタノール溶液の得失の比較および残留物処理法の影響を調べる目的で、溶解温

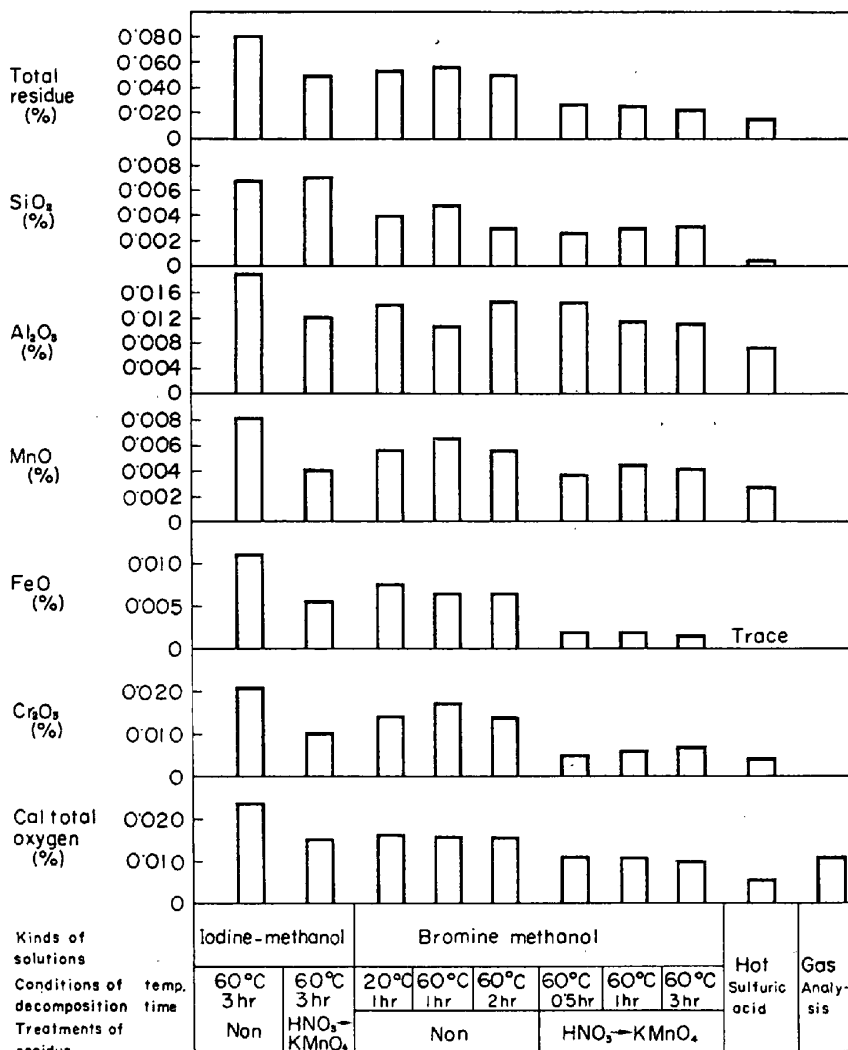


Fig. 1. Analysis of residue extracted by several methods.

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Specimen	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al
F-78	0.06	0.60	1.57	8.70	19.23	<0.002	0.009
Z-08	0.07	0.72	1.27	9.25	18.45	<0.002	0.005

度、溶解時間、分離残留物処理法などにつき、種々の条件を選び同一試料について介在物の分離分析を行なった。なおこの実験では残留物処理法はAとCについてのみ比較した。供試料は Table 1 の F-78 を用い得られた結果を Fig. 1 に示した。

すなわち Fig. 1 は各種の条件により分離した残留物について、Si, Al, Mn, Fe, Cr を定量し、それらを酸化物として換算、表示したものである。なお参考のため温硫酸法による分析結果ならびに常圧溶融電気伝導度測定法による酸素分析値（以下単に酸素分析値と記す）も同図中に示した。これらの結果によれば (1) ヨウ素法と臭素法を比較した場合には、ヨウ素法が全般に高値を示す。(2) 残留物処理の影響としてはヨウ素法では残留物中の Al, Mn, Fe, Cr が減少し、臭素法では主として Fe, Cr が減少する。(3) 介在物分析結果から算出した酸素量を酸素分析値と比較すると、ヨウ素法で残留物処理をしない場合の値は高過ぎ、温硫酸法の値はやや低過ぎることができるが、それ以外の値については、酸化物系介在物の複雑な化合形態および酸素分析値の信頼度などから考えて一概に高低を論ずることはできない。(4) 臭素法では試料溶解時の温度については 20°C と 60°C で差が認められず、また攪拌持続時間については 0.5 hr, 1 hr, 3 hr の間に有意差が認められない。しかしヨウ素法では 60°C において少なくとも 3 hr を要する。

ヨウ素法は臭素法に比較して試料の溶解を酸素の存在しない雰囲気で行なわねばならないこと、また上述のように試料の溶解に長時間を要することなどの不利な点があるので、以下臭素法のみにつき、分離残留物中の不純物除去方法に焦点をしばつてさらに検討を進めることにした。なおその場合臭素法による試料の溶解には 60°C 加温法を用い、以下の文中では単に臭素法と記した。

3.2 各種の残留物処理による組成の変化

臭素法により分離した残留物に対して前述した A, B, C および D の各種残留物処理を行ない、組成の変化を比較検討した。得られた結果の一例を Fig. 2 に示す。用いた試料は Table 1 の Z-08 である。この実験の結果 (1) Al_2O_3 および MnO については処理法による差が少ししか認められない。(2) FeO と Cr_2O_3 は A→B→C と処理の進むにつれ減少している。(3) SiO_2 については Fig. 2 の場合には A から D と順次減少の傾向を示しているが、実験した他の例ではこのような傾向はみられず結局処理法との相関は見出されなかつた。しかしいずれの結果でも D 処理による明確な減少は認められなかつた。(4) 各成分とも D 処理によつてはほとんど変化していないなどのことが認められた。これらの現象から臭素法による試料溶解の過程ではシリカゲルは生成せず D の水酸化ナトリウム処理は不要であることが確認できた。しかし残る A, B, C のうちいずれが最適であるかを知るためには、その間における Fe, Cr の差の意味を調べ

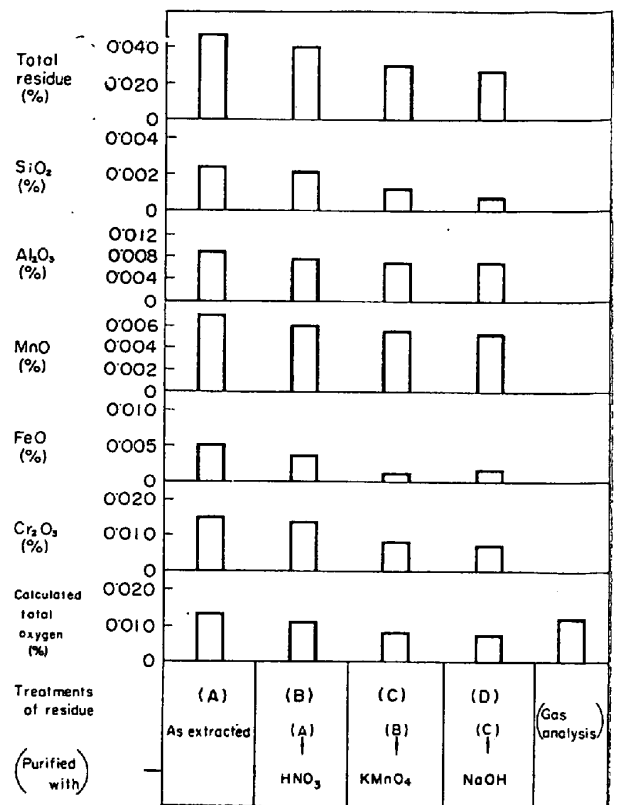


Fig. 2. Effects of various treatments on the analysis of residue extracted by Bromine methanol method.

なくてはならない。

3.3 残留物処理による組成変化について

本実験では試料はあらかじめ溶体化処理をほどこし、炭化物窒化物などの固溶化には留意したが前節の結果にみられるように残留物処理により Fe および Cr の変化が生じたのは、それらの炭化物や窒化物が残存して分解したためか、あるいは、酸化物が分解したためかを確かめる実験を行なった。なおこの場合残留物中の窒化物については、とくに考慮する必要のないことを別の実験により確認した。

3.3.1 残留物処理による組成変化と炭化物

分離残留物中の炭化物の有無の確認を目約として Table 1 の F-78 から分離した残留物につき X 線回折ならびに炭素分析を行なった。まず A 処理の残留物についての X 線回折の結果 $M_{23}C_6$ などの炭化物は認められず、また A, B, C の各処理後の残留物について炭素分析を行なった結果それぞれにつき、鋼試料の重量に対してほぼ等しい割合（約 0.001%）の炭素が検出され、その形態は明らかでないが少なくとも残留物処理による Fe や Cr の変化とは無関係であることがわかつた。これらの結果から処理による Fe や Cr の変化については、それらの炭化物の分解によるものではないことがわかる。

3.3.2 残留物処理による組成変化と酸化物

前項の実験結果から残留物処理による Fe, Cr などの変化は炭化物の分解によるものではないと考えられたので、それらの変化と酸化物との関係について調べた。す

Table 2. Analytical results of oxide inclusions in 18-8 stainless steels.

Sample No.	Weight of sample (g)	Residue analysis (%) · 10 ⁻⁴						Total oxygen (%) · 10 ⁻⁴	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Cal.	Gas analysis
1	10	33	116	5	37	87	tr.	109	77
	10	9	112	5	29	84	〃	92	
	10	8	96	tr.	29	82	〃	82	
	20	16	108	5	24	85	〃	93	
2	10	9	96	5	18	57	tr.	73	68
	10	5	105	5	14	51	〃	76	
	10	8	96	tr.	25	55	〃	73	
	20	8	94	3	22	44	〃	68	
3	10	118	32	50	29	75	tr.	119	150
	10	106	32	50	31	98	〃	121	
	10	103	32	45	25	70	〃	108	
	20	97	28	50	21	80	〃	107	

Table 3. Chemical composition of specimens.

Sample No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al
1	0.07	0.67	1.34	9.10	18.88	<0.002	0.007
2	0.06	0.70	1.31	9.05	18.92	<0.002	0.014
3	0.07	0.67	1.67	9.05	18.51	<0.002	0.004

なわち前節 (3.2) の実験結果のうち 4 試料についての 2 回以上の繰返分析結果より, A→B, B→C における Cr₂O₃, FeO, MnO の変化量を求め化学量論的に検討した結果, B→C 間におけるそれらの変化量 (減少量) はほぼ chromite (Fe, Mn)Cr₂O₄ の組成と一致することが明らかとなった. この事実を前項の結果とあわせて考えると臭素法により 18-8 ステンレス鋼中炭化物系在

物の定量を行なう場合過マンガン酸カリウムによる残留物処理は好ましくないと判断できる. またこの場合の A→B 間における変化量は chromite の分解と結びつけて説明し得なかつたが, 分光分析による両者の定性試験結果では A に Pb, Sn などの不純物が残留し B では残留していないこと, さらに滷過捕集時の観察によれば A では着色している残留物が B ではその着色が殆んど消失していることなどを考慮し, 上述の結果と総合して結論的に残渣処理法としては B の硝酸処理法を採用することにした.

4. 定量方法の標準化とそれによる実用試料分析例

上述までの検討結果にもとずき臭素法による 18-8 ステンレス鋼中炭化物系在物の定量方法を下記のとおり定めた. 「試料 (2.1) 10~20 g を秤取し臭素メタノール溶液加温法 (2.3) に準じて溶解し, 試料の溶解を確認後さらに 30 min 間そのまま攪拌を続けたのち冷却し残留物を滷過捕集する. 残留物は臭素の色がなくなるまでメタノールによつて洗滌したのち, 滷紙とともにビーカーに移し 80°C で 15 min 間乾燥する. これに硝酸 (1+3) 100 cc を加え, 80°C に加温し 10 min 間保持してから再び滷過捕集し, 灰化, 秤量, 融解, 母液作成などの操作を経て炭化物系在物量を求める」この方法による実用試料分析例を Table 2 に, 供試料化学組成を Table 3 にそれぞれ示した.

5. 結 言

18-8 ステンレス鋼中炭化物系在物の正確にして簡便な定量法を求めることを目的として, 種々検討を重ねた結果, 臭素メタノール溶液による試料の溶解と未溶解残留物の溶液からの滷過分離ならびにその中の不純物除去のための硝酸による酸化処理を組み合せることにより, 手軽でしかも再現性の良い分析方法を定めることができた. 本法はさらに Cr 単独ステンレス鋼, その他 Cr 含有量の多い各種耐熱鋼中の炭化物系在物定量にも適用が可能である.

文 献

- 1) 前川, 海老原: 分析化学, 6 (1957), p. 715
- 2) 大倉: 金属学会誌, 24 (1960), p. 237