



UDC 543.05 : 546.261 : 669.14

鋼中炭化物抽出分離定量用標準試料の調製

成 田 貴 一*

Preparation of Steel Standards for Isolation and Determination of Carbides

Kiichi NARITA

1. 緒 言

日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会（以下分科会と略記する）は、昭和39年11月発足以来、鋼の性質におよぼす介在物および析出物の影響を把握する1つの手段として、これらの化合物の抽出分離定量法の確立とその体系化をめざして一連の広汎な分析化学的検討を重ねてきた。この間、昭和43年には“鋼中の酸化物系介在物の抽出分離定量法としてヨウ素メタノール法および酸分解法”¹⁾、昭和48年には“鋼中の炭化物の抽出分離定量法に関する分析部会推奨法”を決定し^{2)~4)}、さらに昭和51年には“鋼中の窒化物の抽出分離定量法”を確立した⁵⁾。

ところが鋼中の炭化物の抽出に際しては、当時の分析部会推奨法を用いても析出の初期段階の炭化物はひじょうに微細であり、化学的にもきわめて不安定なため、定量的に抽出できない場合があり、その解決が重要な研究課題の1つとして残されていた。そうしたなかで最近における非水溶液電気化学のいちじるしい進歩により⁶⁾、化学的にかなり不安定な化合物でも10%アセチル・アセトン-1%テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メチル・アルコール(10% AA-Methanol)や4%スルホ・サリチル酸-1%塩化リチウム-メチル・アルコール(4% SSA-Methanol)溶液などを用いるいわゆる非水溶液電解法を適用すれば、かなり高い精度で抽出分離できることがわかり、このことは上述の鋼中窒化物の抽出分離定量法に関する共同実験においても確認された⁵⁾。そこで前記昭和48年に制定した鋼中炭化物の抽出分離定量法に関する分析部会推奨法の再検討をおこなうため、昭和51年10月より従来の方法に加え、10% AA-Methanolおよび4% SSA-Methanol溶液を用いる電解法について詳細な共同研究をおこない、昭和55年5月に推奨法を改訂するに至った⁷⁾。

いつばう鋼中析出物の抽出分離定量法が実用化され、普及するとともに精度の向上や誤差管理などの立場から標準試料が必要となり、その重要性が指摘されてきたが、析出物の多様性、化学的性質の複雑さ、さらに偏析の少ない試料調製のむずかしさなどの点からこの種の標準試料をつくる試みは実現するには至っていなかった。他方、最近における鉄鋼生産技術の進歩と研究・開発の高度化とともに、日本鉄鋼標準試料委員会においても鋼の主要な構成成分の1つである炭化物を対象とした標準試料の必要性を重視し、重要基本課題としてその検討が同委員会より当分科会に委嘱された。そこで当分科会では昭和51年10月より鋼中析出物の抽出分離定量法に関する研究の一環として、炭化物を対象とした標準試料の調製について検討をおこない、詳細な共同実験を重ね、今回初めての試みとして鋼中炭化物抽出分離定量用試料の作成を完遂し、これを日本鉄鋼標準試料として広く頒布することにした⁸⁾⁹⁾。以下本稿ではその経過と成果の概要について報告する。

2. 試料の種類

標準試料としては、比較的単純な組成の炭化物が析出しているFe-C系およびFe-M-C系(M: Ti, V, Cr, Mo)合金ならびに比較的複雑な組成の炭化物が析出しているNb含有高張力鋼、Cr-Mo鋼(SCM 420)およびステンレス鋼(SUS 430)をとりあげ、さらに熱処理をして炭化物の大きさと析出量をいろいろ変えた8鋼種15種類である。いずれも定電位電解抽出用であり、その形状は丸棒(約18mmφ×約60mm)に統一した。これらの試料の成分組成および熱処理条件を表1に示す。

昭和56年4月本会講演大会にて発表 昭和56年5月21日受付 (Received May 21, 1981)

* 本会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会主査 工博
(株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Chuo-ku Kobe 651)

表 1 共同実験試料の化学成分組成および熱処理条件

試 料	成分元素 (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Fe-C	0.118	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—
Fe-Ti-C	0.051	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—
Fe-V-C	0.055	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	—
Fe-Cr-C	0.069	0.005	0.005	0.004	0.005	—	8.24	—
Fe-Mo-C	0.090	0.005	0.005	0.004	0.005	—	—	1.36
Nb 含有高張力鋼	0.12	0.37	1.38	0.015	0.01	0.01	0.03	—
Cr-Mo 鋼 (SCM 420)	0.20	0.20	0.84	0.012	0.002	0.007	1.08	0.04
ステンレス鋼 (SUS 430)	0.060	0.52	0.41	0.022	0.005	0.12	16.8	0.005

3. 試料の調製および実験方法

3.1 試料の調製方法

析出物を対象とした試料では、素材となる鑄塊あるいは鋼材内における成分元素の偏析がきわめて小さく、かつ内部性状が均質であり、さらに熱処理の不均一性にもとづく析出物の偏析がきわめて小さいことが前提条件になる。したがって試料素材の溶製や調達、試料採取位置の選定および熱処理に際してはこれらの条件が十分に満足されるような手段をとる必要がある。そこでつぎのような方法で試料の調製をおこなった。

Fe-C 系合金は高周波誘導真空融解炉を用い、マグネシア・るつぼ中で電解鉄を少量の炭素とともに融解し、脱ガスしてOとNを十分に除き、炭素を加えてC量を調整したのちAlで脱酸し、またFe-M-C系合金は同様にしてC量を調整し、Alで脱酸したのち所定量の合金元素Mを加え、このようにして溶製した溶鋼を丸型鑄型に鑄込んで押湯付 100 kg 鑄塊 (本体 90 kg) をつくった。さらに不純物元素の除去、成分の均一化を図るため、鑄塊を鍛伸し、鍛伸材を消耗電極として真空アーク融解炉によって再溶解し、140 mm φ × 420 mm 鑄塊 (約 50 kg) をつくった。

Nb 含有高張力鋼は転炉溶製の連続鑄造鑄片の圧延材 (幅 3 290 mm, 厚さ 40 mm) から成分偏析がもつとも少ないと考えられるもの鑄片の幅方向柱状晶帯に

† C の添加および調整には炭素-鉄合金、Ti, V, Cr, Moの添加にはそれぞれチタン、バナジウム、フェロ・クロム合金、フェロ・モリブデン合金を使用した。

相当する位置より幅約 60 mm, 長さ約 1 400 mm, 厚さ約 40 mm の鋼片を採取した。Cr-Mo 鋼 (SCM 420) およびステンレス鋼 (SUS 430) はエレクトロ・スラグ融解法によつてつくった 2 t および 10 t 鑄塊の底部より鋼片を採取した。

以上のようにして溶製した鑄塊または採取した鋼片を鍛伸して所定の寸法の板状に加工し、所定の温度下で溶体化したのち、焼もどし温度および時間を変えて比較的安定な粗大炭化物と化学的に不安定であると考えられる微細炭化物を析出させ、標準試料用素材とした。試料素材の化学成分組成および熱処理条件は前掲表 1 に示したとおりである。標準試料の調製に先立ち、素材を図 1 ~ 4 に示した要領にしたがって切断し、析出物の観察・同定、成分元素および析出物の偏析調査、さらに析出物含有量の標準値決定用試料を採取した。なお析出物の抽出分離定量は電解抽出法を対象とし、丸棒 (18 mm φ × 約 60 mm) 試料を作成して用いた¹²。

3.2 実験方法

炭化物抽出分離定量用標準試料としての妥当性を評価するため、図 5 に示したように、(1) まず上記のようにして調製した試料について析出物の形、大きさ、分布・析出状態を電子顕微鏡で観察するとともに制限視野

¹² 日本鉄鋼協会・鉄鋼分析部会推奨法によれば、りん酸(2+1)を使用する酸分解法によつて鋼中の Cr 炭化物(M_7C_3 , $M_{23}C_6$), Nb 炭化物および窒化物(NbC, NbN)を精度よく抽出分離定量することができる。そこで本共同研究では Fe-Cr-C 系合金および Nb 含有高張力鋼素材より酸分解用切粉(切削薄片状)試料をあわせて採取し、りん酸分解法によつて析出物の定量をおこなった。その結果はりん酸分解法による標準値として参考までに表 12 に示した。

Ti	V	Nb	Al	N	O	熱 処 理 条 件
—	—	—	0.020	0.0042	0.0008	1 050°C · 2 h → W. Q., M) *700°C · 20 h → W. Q. N) 600°C · 1 h → A. C.
0.18	—	—	0.014	0.0024	0.0007	1 050°C · 2 h → W. Q., J) 900°C · 15 h → W. Q. I) 650°C · 2 h → W. Q.
—	0.20	—	0.014	0.0019	0.0007	1 050°C · 2 h → W. Q., K) 700°C · 15 h → W. Q. L) 700°C · 2 h → W. Q.
—	—	—	0.009	0.0023	0.0008	1 050°C · 2 h → W. Q., S) 750°C · 20 h → W. Q. T) 750°C · 2 h → W. Q.
0.01	—	—	0.019	0.0015	0.0007	1 050°C · 2 h → W. Q., O) 700°C · 20 h → W. Q. P) 650°C · 2 h → W. Q.
—	—	0.032	0.021	0.0054	0.0022	1 250°C · 2 h → W. Q., 800°C · 20 h → W. Q.
—	—	—	0.040	0.0119	0.0018	1 100°C · 2 h → W. Q., E A) 700°C · 20 h → W. Q. E B) 700°C · 2 h → W. Q.
0.002	—	—	0.008	0.0090	0.003	1 100°C · 2 h → W. Q., E S-1) 700°C · 20 h → W. Q. E S-2) 650°C · 2 h → W. Q.

*: 試料記号を示す。

表 2 鋼中炭化物の抽出分離定量法 (推奨法)

試 料	試料記号	定 量 元 素	電解液および分解酸	電位範囲 (mV vs S.C.E.)
Fe-C	M N	Fe	10% AA-Methanol	-200~0
Fe-Ti-C	J I	Ti	10% AA-Methanol	-200~-100
Fe-V-C	K L	V	10% AA-Methanol	-250~-50
Fe-Cr-C	S T	Cr	10% AA-Methanol りん酸 (2+1)	S -250~-100 T -150~0 —
Fe-Mo-C	O P	Mo	10% AA-Methanol	-200~0
Nb 含有高張力鋼	B F	Fe, Mn, Nb Nb Nb Nb	10% AA-Methanol 15% Na-Citrate (pH=3.0) 7% HCl-3% FeCl ₃ -EG りん酸 (2+1)	-200~0 -400~-200 -300~-150 —
Cr-Mo 鋼 (SCM420)	E A E B	Fe, Mn, Cr, Mo, N	10% AA-Methanol	-300~-100
ステンレス 鋼 (SUS 430)	E S 1 E S 2	Cr, Fe, N	10% AA-Methanol 4% SSA-10% EG-Methanol	-100~+100 -300~+100

(備考 1) 試料採取量: 0.2~1.0g

電解法: 電解温度 15~20°C, 液量約 400ml

りん酸法: 分解温度常温 (約 20°C), 液量 50ml, Nb 含有高張力鋼については B+F の切粉試料を使用

(備考 2)

10% AA-Methanol.....10V/V% アセチル・アセトン-1W/V% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メチル・アルコール溶液

15% Na-Citrate (pH=3.0).....15W/V% くえん酸ナトリウム-1.2W/V% 臭化カリウム-30W/V% くえん酸溶液 (pH=3.0)

7% HCl-3% FeCl₃-EG.....7V/V% 塩酸-3W/V% 塩化第二鉄-エチレン・グリコール溶液

4% SSA-10% EG-Methanol.....4W/V% スルホ・サリチル酸-1W/V% 塩化リチウム-10V/V% エチレン・グリコール-メチル・アルコ

ール溶液

(備考 3) 抽出残渣中の元素定量法

Fe: O-フェナンスロリン吸光光度法, Mn: 過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法, Ti: ジアンチピリルメタン吸光光度法

V: NBPFA-クロロホルム吸光光度法, Nb: スルホクロロフェノール S 吸光光度法, Cr: ジフェニルカルバジッド吸光光度法

Mo: チオシアン酸ナトリウム吸光光度法, N: ビスピラゾロン吸光光度法

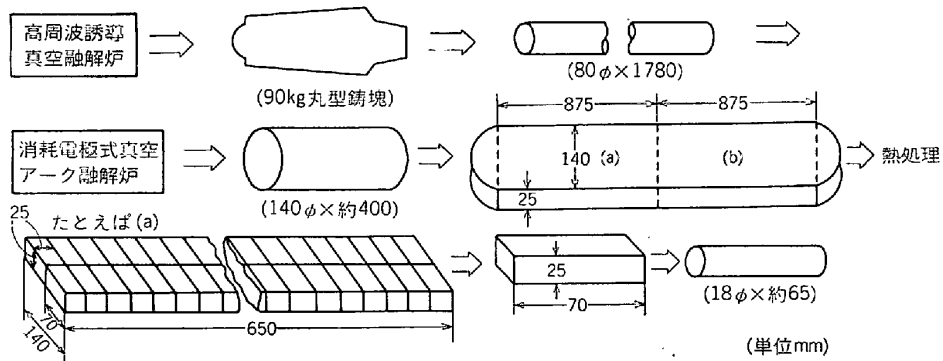
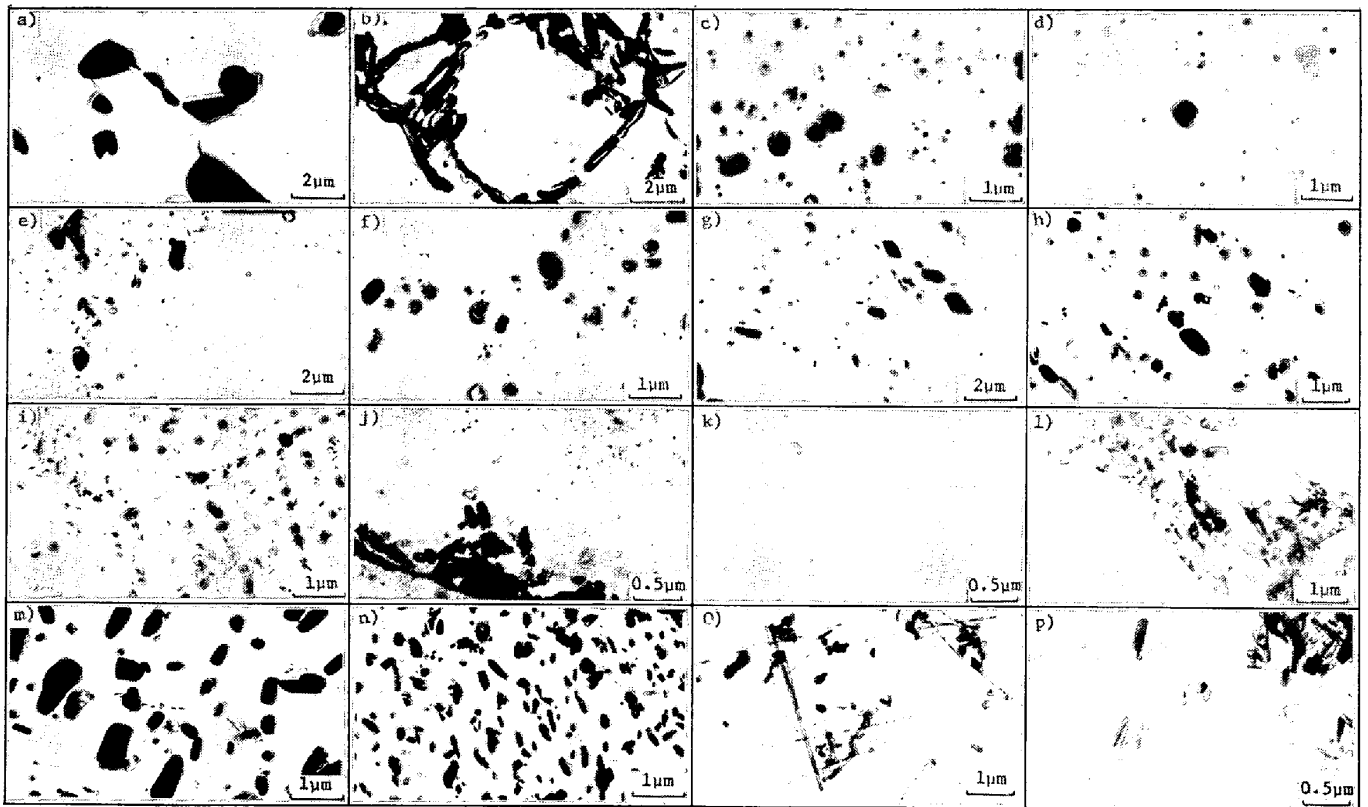


図 1a Fe-C および Fe-M-C 系合金の試料調製方法の概略



- | | |
|---|--|
| Fe-C (M) a) : 1050°C 2h→W.Q., 700°C 20h→W.Q. (Replica) | Fe-Mo-C (O) i) : 1050°C 2h→W.Q., 700°C 20h→W.Q. (Replica) |
| (N) b) : 1050°C 2h→W.Q., 600°C 1h→A.C. (Replica) | (P) j) : 1050°C 2h→W.Q., 650°C 2h→W.Q. (Replica) |
| Fe-Ti-C (J) c) : 1050°C 2h→W.Q., 900°C 15h→W.Q. (Replica) | Nb 含有高張力鋼 k) : } 1250°C 2h→W.Q., 800°C 20h→W.Q. (Replica) |
| (I) d) : 1050°C 2h→W.Q., 650°C 2h→W.Q. (Replica) | |
| Fe-V-C (K) e) : 1050°C 2h→W.Q., 700°C 15h→W.Q. (Replica) | Cr-Mo 鋼 (EA) m) : 1100°C 2h→W.Q., 700°C 20h→W.Q. (Replica) |
| (L) f) : 1050°C 2h→W.Q., 700°C 2h→W.Q. (Replica) | (SCM420) (EB) n) : 1100°C 2h→W.Q., 700°C 2h→W.Q. (Replica) |
| Fe-Cr-C (S) g) : 1050°C 2h→W.Q., 750°C 20h→W.Q. (Replica) | ステンレス鋼(ES-1) o) : 1100°C 2h→W.Q., 700°C 20h→W.Q. (Residue) |
| (T) h) : 1050°C 2h→W.Q., 750°C 2h→W.Q. (Replica) | (SUS430) (ES-2) p) : 1100°C 2h→W.Q., 650°C 2h→W.Q. (Residue) |

写真 1. 試料中析出物の電子顕微鏡による観察結果の 1 例

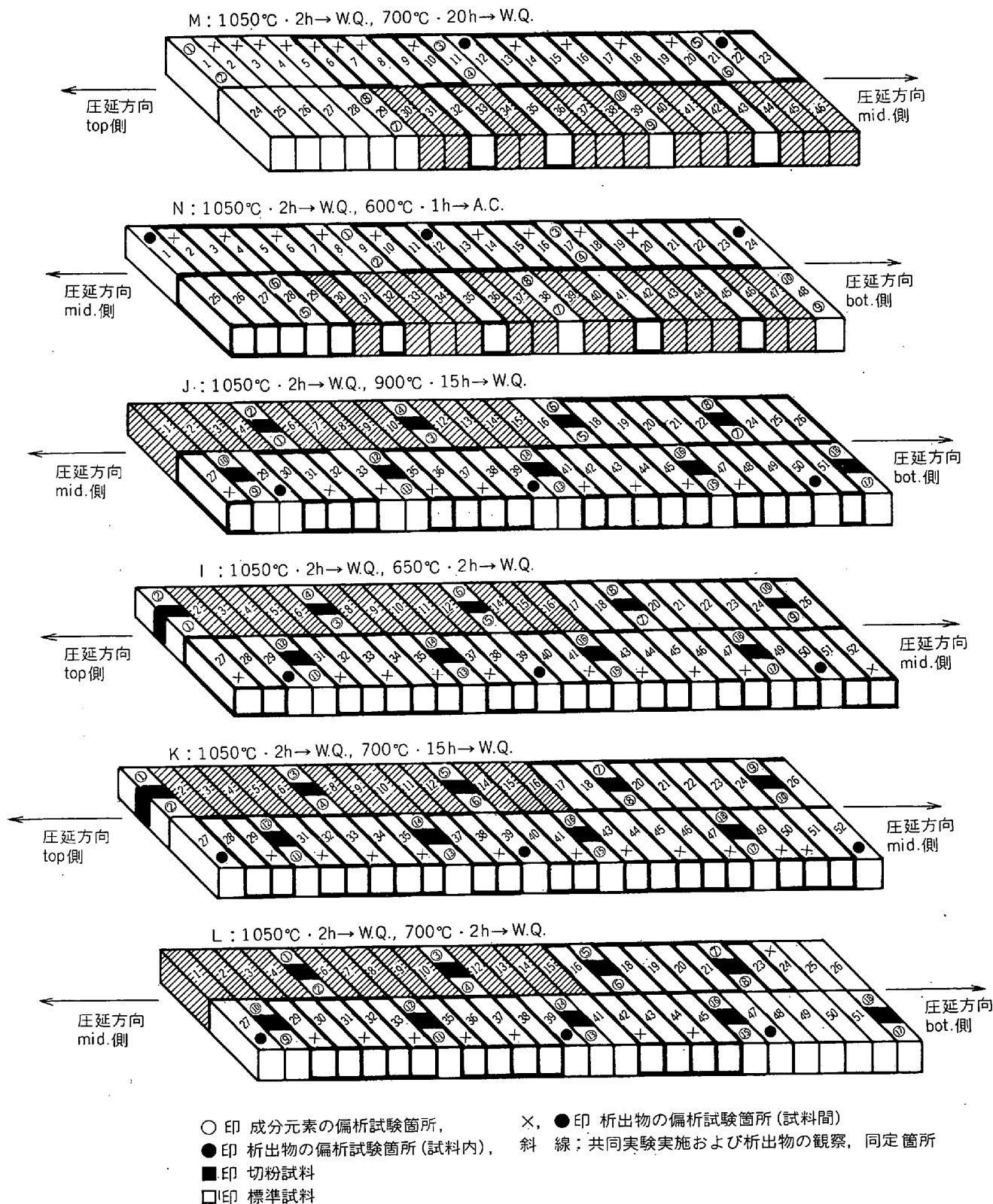


図 1b Fe-C, Fe-Ti-C および Fe-V-C 系合金の試料採取位置

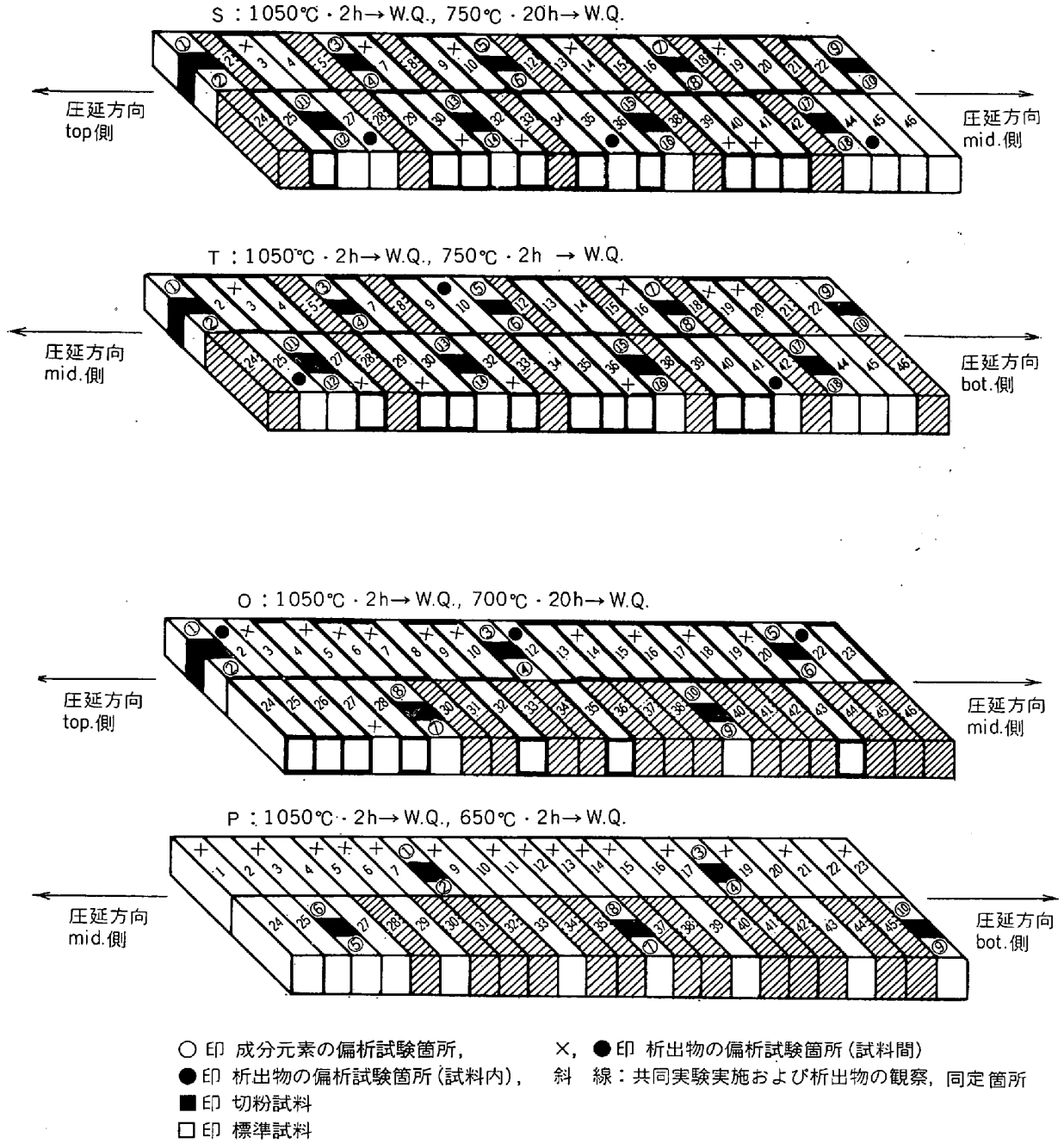


図 1c Fe-Cr-C および Fe-Mo-C 系合金の試料採取位置

電子線回折, EPMA, 抽出残渣の X線回折によつてその結晶化学的構造を決定した. つぎに (2) 試料中の成分元素の定量をおこない, その偏析状況を調べ, (3) 分析誤差の範囲内で成分の偏析が認められない部分について 10%AA-Methanol 溶液を用いる電解法⁷⁾によつて析出物を定量し, その偏析を調べ, 標準値決定用試料の選択と標準試料採取位置の決定をおこない, (4) 析出物

の偏析が認められない試料について表 2 に示した抽出分離定量法⁷⁾によつて共同分析をおこない, 炭化物量すなわち析出物を構成する元素含有量を求め, 標準値を決めた.

図 5 の Step 2 における成分元素の偏析の有無の判定は, 素材の各位置における成分元素の定量値が, その元素定量法の許容誤差範囲すなわち $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w$ ^{†3} 内であ

†3 σ_w (所内分析精度) は次式により算出した.

G=0.0057×C%+0.0011 (赤外線吸収分析法)
 V=0.0013×V%+0.0031 (N-BPHA 吸光光度法)
 Cr=0.0019×Cr%+0.0068 (ジフェニルカルバジッド吸光光度法)
 Mo=0.0039×Mo%+0.0046 (チオシアン酸ナトリウム吸光光度法)
 Nb=0.0072×Nb%+0.0009 (スルホクロロフェノール S 吸光光度法)
 Mn=0.0066×Mn%+0.0041 (原子吸光分析法)
 N=0.004×N%+0.00047 (水蒸気蒸留中和滴定法)
 O=0.01×O%+0.00015 (真空融解法)

Ti=0.0061×Ti%+0.0008 (ジアンチピリルメタン吸光光度法)
 Cr=0.0076×Cr%+0.0011 (原子吸光分析法)
 Cr=0.0018×Cr%+0.00575 (蛍光 X線分析法)
 Mo=0.0081×Mo%+0.0021 (原子吸光分析法)
 Si=0.0094×Si%+0.0008 (モリブデン青吸光光度法)
 Si=0.0027×Si%+0.0029 (二酸化けい素重量法)
 Al=0.0088×Al%+0.0006 (原子吸光分析法)
 N=0.0052×N%+0.00008 (熱電導度測定法)

表 3 試料中に存在するおもな炭化物

試料	対象とした炭化物	試料中の析出物の種類, 大きさ, 結晶構造, 分布, 形状など	炭化物間平均距離 (μm)
Fe-C	Fe_3C	M: 斜方晶 Fe_3C 0.01~4.1 μm いずれも結晶粒界に粒状に析出 N: 斜方晶 Fe_3C 0.01~2.7 μm いずれも結晶粒界に網状に析出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN などがおおむね存在	1.13 —
Fe-Ti-C	TiC	J: 立方晶 TiC 0.025~0.37 μm 球状でほぼ均一に析出 I: 立方晶 TiC 0.025~0.34 μm 球状でほぼ均一に析出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiN などがおおむね存在	1.09 1.34
Fe-V-C	VC	K: 立方晶 VC 0.005~1.4 μm 粒状でほぼ均一に析出 L: 立方晶 VC 0.005~0.25 μm 粒状でほぼ均一に析出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN などがおおむね存在	1.20 0.80
Fe-Cr-C	$(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$	S: 立方晶 $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 0.04~1.0 μm 塊状または微細な粒状でほぼ均一に析出 T: 立方晶 $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 0.02~0.43 μm 塊状または微細な粒状でほぼ均一に析出 六方晶 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN などがおおむね存在	1.96 1.40
Fe-Mo-C	Mo_2C M_3C	O: 六方晶 Mo_2C 長さ 0.01~0.3 μm ほとんどが針状でほぼ均一に析出 P: 六方晶 Mo_2C 長さ 0.005~0.01 μm 針状でほぼ均一に析出 斜方晶 M_3C 0.2~1.0 μm 塊状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiN, AlN などがおおむね存在	0.26 0.44
Nb 含有高張力鋼	NbC	B, F: 斜方晶 M_3C 0.08~2.0 μm ラメラ状がそのほとんどである。そのほかに立方晶および六方晶の NbC, NbN 0.003~0.5 μm が存在 さらにおおむね存在するが AlN, MnS および Al, Si, Ca などの酸化物も存在	0.38
Cr-Mo 鋼 (SCM420)	M_3C	E A: 斜方晶 M_3C 0.08~0.85 μm いずれも粒状でほぼ均一に析出 E B: 斜方晶 M_3C 0.04~0.38 μm いずれも粒状でほぼ均一に析出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN が少量存在	0.75 0.42
ステンレス鋼 (SUS430)	M_{23}C_6	E S1: 立方晶 M_{23}C_6 0.1~0.3 μm 粒状 六方晶 Cr_2N 長さ 1.5~3.5 μm 針状 いずれもほぼ均一に析出 E S2: 立方晶 M_{23}C_6 0.1~0.3 μm 粒状 六方晶 Cr_2N 長さ 0.5 μm 針状 いずれもほぼ均一に析出 そのほかに AlN, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が存在	0.22 0.63

れば偏析はないものとした。また Step 3 における析出物の偏析については、電解法によつて抽出した残渣中より炭化物構成元素を定量し、定量値を分散分析によつて調べ、試料間および試料内部における定量値の有意差の程度から偏析の有無を判定した¹⁴。偏析があると認められた試料については、再度炭化物の定量をおこなうとともに、その近傍の試料についても炭化物を定量し、偏析の有無を再確認した。

以上の Step 2 および 3 の検討結果にもとづき、最終的につぎの条件に該当するものは標準試料として不適当であるとし、棄却することにした。

- (1) 成分元素および炭化物の偏析が認められる試料
- (2) 成分元素には偏析は認められないが、炭化物の偏析が認められる試料
- (3) 成分元素および炭化物の偏析の有無に関係なく、電解後の試料表面に熱処理に起因する“組織むら”が認められる試料

このようにして標準試料を採取しうる素材の部位を決

¹⁴ 1元または2元記置法による分散分析により、5%有意水準で有意の試料は偏析があると判定した。

めたのち、Step 4 においてはそれらの部分に相当する試料を用い、標準値の決定をおこなつた。標準値は表 2 に示した方法によつて共同実験により求めた各試料中の炭化物すなわち化合物型元素の定量値を JIS (Z-8102) 法によつて検定し¹⁵、変動係数 (C. V.) が 10% 以下の元素については各所における定量値の平均値 (\bar{x})、各所平均値の標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) および全平均値 ($\bar{\bar{x}}$) を求め、各所の平均値が $\bar{\bar{x}} \pm 2\sigma_{\bar{x}}$ の範囲にある場合¹⁶、この全平均値 ($\bar{\bar{x}}$) を標準値として採用した。なお変動係数 (C. V.) が 10% 以上の化合物型元素は、その全平均値を参考値として付記することにした。

4. 実験結果

4.1 試料中の炭化物およびその他の化合物

試料中に認められる析出物の種類、大きさ、分布・析出状態を調べた結果を表 3 に、またこれらの析出物の代表的な電子顕微鏡像の 1 例を写真 1 に示す。これよりあ

¹⁵ 異常値がえられた場合には、その値を棄却するか、または異常値のえられた分析所で再分析した。

¹⁶ この場合、はずれる値を棄却し、 $\bar{\bar{x}}$ を再度計算して求めた。

表 4 Fe-C 系試料中の析出物 Fe₃C の偏析試験結果

(試料間) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 定量元素

* *4		M : 1050°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.													
		2**	3**	4**	5**	6	7	8	10	⑫	14	16	18	20	⑳
Fe(%)	1	1.86	1.78	1.83	1.81	1.64	1.64	1.65	1.63	1.59	1.63	1.65	1.64	1.65	1.60
	2	1.87	1.89	1.83	1.76	1.66	1.58	1.66	1.64	1.62	1.63	1.67	1.64	1.57	1.63
	\bar{x}	1.87	1.84	1.83	1.79	1.65	1.61	1.66	1.64	1.61	1.63	1.66	1.64	1.61	1.62

\bar{x} (全平均値)=1.63%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0253

* *4		N : 1050°C · 2h → W.Q., 600°C · 1h → A.C.											
		①	2	4	6	8	10	⑫	14	16	18	20	⑳
Fe(%)	1	1.54	1.45	1.50	1.50	1.50	1.51	1.50	1.49	1.51	1.53	1.54	1.53
	2	1.51	1.50	1.54	1.57	1.56	1.52	1.53	1.45	1.52	1.52	1.51	1.51
	\bar{x}	1.53	1.48	1.52	1.54	1.53	1.52	1.52	1.47	1.52	1.53	1.53	1.52

\bar{x} (全平均値)=1.52%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0271

○……………試料表面より内部における偏析試験に使用

**……………分散分析の結果 1%有意水準で有意差が認められたので棄却した。

(試料内部) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 径 *5 定量元素

* *5		M : 1050°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.		N : 1050°C · 2h → W.Q., 600°C · 1h → A.C.			
		12	22	1	12	24	
Fe(%)	18 mm φ	1	1.59	1.60	1.54	1.50	1.53
		2	1.62	1.63	1.51	1.52	1.51
	15 mm φ	1	1.62	1.60	1.54	1.54	1.51
		2	1.59	1.61	1.53	1.54	1.51
	13 mm φ	1	1.63	1.62	1.53	1.53	1.54
		2	1.63	1.61	1.53	1.53	1.51
	10 mm φ	1	1.60	1.63	1.51	1.51	1.50
		2	1.62	1.64	1.52	1.51	1.51
		\bar{x}	1.61	1.62	1.53	1.52	1.52

\bar{x} (全平均値)=1.62%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0100,

\bar{x} (全平均値)=1.52%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0117

きらかなように一応当初の目標どおり、化学的に安定な粗大炭化物を含む試料と比較的に不安定な微細炭化物を含む試料が得られたことがわかる。またいずれの試料においても Al による脱酸や合金成分に関連し、わずかながら α-Al₂O₃ や Al, Ti, Cr などの窒化物が存在している。Nb 含有高張力鋼では析出物のほとんどが M₃C 型炭化物であり、Nb の炭化物および窒化物はひじょう

に少なく、しかも微細である。またステンレス鋼中には Cr 炭化物以外に針状の β-Cr₂N の存在が認められた。

4.2 成分元素の偏析

試料中における成分元素の分布を調べた結果によれば、Fe-C 系、Fe-V-C 系、Fe-Cr-C 系および Fe-Mo-C 系試料には C の偏析がいずれも数箇所ずつ認められ、また Fe-V-C 系および Fe-Mo-C 系試料には V および

注 1) Fe-C 系 M 試料, C 分析結果

R(定量値範囲)=0.12~0.15%, \bar{x} (平均値)=0.126%, n(分析数)=20, σ_n (標準偏差)=0.0093, σ_w (所内分析精度, 赤外線吸収分析法)=0.00181, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.120 \sim 0.131\%$, 偏析箇所, 試料 1: 0.14%, 試料 2: 0.15%, 試料 3, 4, 5: 0.14%, 試料 24, 25, 26, 27, 28: 0.14%

注 2) Fe-V-C 系 K 試料, C 分析結果

R(定量値範囲)=0.053~0.063%, \bar{x} (平均値)=0.0583%, n(分析数)=18, σ_n (標準偏差)=0.0033, σ_w (所内分析精度, 赤外線吸収分析法)=0.00143, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.0543 \sim 0.0623\%$, 偏析箇所, 試料 1: 0.063%, 試料 42: 0.053%, 試料 48: 0.063%

V 分析結果

R(定量値範囲)=0.18~0.20%, \bar{x} (平均値)=0.194%, n(分析数)=18, σ_n (標準偏差)=0.0060, σ_w (所内分析精度, N-BPHA 吸光度法)=0.00335, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.185 \sim 0.203\%$, 偏析箇所, 試料 52: 0.18%

Fe-V-C 系 L 試料, V 分析結果

R(定量値範囲)=0.17~0.20%, \bar{x} (平均値)=0.139%, n(分析数)=18, σ_n (標準偏差)=0.0082, σ_w (所内分析精度, N-BPHA 吸光度法)=0.00335, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.184 \sim 0.202\%$, 偏析箇所, 試料 17: 0.17%

注 3) Fe-Cr-C 系 T 試料, C 分析結果

R(定量値範囲)=0.065~0.084%, \bar{x} (平均値)=0.0683%, n(分析数)=18, σ_n (標準偏差)=0.0018, σ_w (所内分析精度, 赤外線吸収分析法)=0.00149, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.0644 \sim 0.0726\%$, 偏析箇所, 試料 23: 0.084%, 0.077%, 試料 47: 0.075%

注 4) Fe-Mo-C 系 O 試料, C 分析結果

R(定量値範囲)=0.082~0.092%, \bar{x} (平均値)=0.0853%, n(分析数)=10, σ_n (標準偏差)=0.0029, σ_w (所内分析精度, 赤外線吸収分析法)=0.00159, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.0814 \sim 0.0902\%$, 偏析箇所, 試料 1: 0.092%

表 5 Fe-Ti-C 系試料中の析出物 TiC の偏析試験結果

(試料間) * 熱処理, *2 試料番号, *3 分析回数, *4 定量元素

*4 \ *3 \ *		J : 1050°C · 2h → W.Q., 900°C · 15h → W.Q.											
		27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47	50
Ti(%)	1	0.169	0.165	0.168	0.170	0.170	0.162	0.168	0.159	0.167	0.168	0.162	0.168
	2	0.161	0.161	0.168	0.169	0.174	0.169	0.170	0.162	0.169	0.167	0.167	0.165
	\bar{x}	0.165	0.163	0.168	0.170	0.172	0.166	0.169	0.161	0.168	0.168	0.165	0.167

\bar{x} (全平均値)=0.167%, δ (標準偏差)=0.00287

*4 \ *3 \ *		I : 1050°C · 2h → W.Q., 650°C · 2h → W.Q.												
		27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47	50	52
Ti(%)	1	0.175	0.170	0.164	0.167	0.166	0.168	0.168	0.167	0.166	0.174	0.171	0.168	0.164
	2	0.178	0.171	0.171	0.165	0.171	0.162	0.167	0.174	0.169	0.169	0.172	0.168	0.166
	\bar{x}	0.177	0.171	0.168	0.166	0.169	0.165	0.168	0.171	0.168	0.172	0.172	0.168	0.165

\bar{x} (全平均値)=0.169%, δ (標準偏差)=0.00286

○……………試料表面より内部における偏析試験に使用

(試料内部) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 径 *5 定量元素

*5 \ *4 \ *3 \ *		J : 1050°C · 2h → W.Q., 900°C · 15h → W.Q.			I : 1050°C · 2h → W.Q., 650°C · 2h → W.Q.			
		29	39	50	29	39	50	
Ti(%)	18 mm φ	1	0.171	0.167	0.167	0.165	0.168	0.168
		2	0.169	0.169	0.168	0.171	0.170	0.167
	15 mm φ	1	0.168	0.169	0.168	0.168	0.172	0.172
		2	0.168	0.168	0.169	0.172	0.171	0.173
	13 mm φ	1	0.170	0.169	0.169	0.169	0.172	0.173
		2	0.170	0.171	0.169	0.170	0.168	0.175
	10 mm φ	1	0.169	0.169	0.169	0.168	0.170	0.170
		2	0.170	0.166	0.170	0.168	0.168	0.172
	\bar{x}		0.169	0.168	0.168	0.168	0.169	0.171

\bar{x} (全平均値)=0.169%, δ (標準偏差)=0.00104, \bar{x} (全平均値)=0.170%, δ (標準偏差)=0.00192

Mo のわずかな偏析が 1, 2 箇所認められた注4)。偏析の認められた試料については再分析をおこなうとともにその近傍の試料についても分析をおこない、後述の析出物の偏析試験結果とあわせてつぎのように判定した。

すなわち比較的粗大な Fe₃C の析出している Fe-C 系 M 試料では、試料 1 ~ 5 および 24 ~ 28 はほかの位置の試料に比べて C 量がやや多く、また後述の炭化物の偏析試験においても同様の傾向が認められ、これらの位置では C の偏析に起因して Fe₃C の偏析がある。したがつてもとの鑄塊の top 側に相当する素材位置の試料 1 ~ 5 および試料 24 ~ 28 は標準試料としては不適當であると考えられるので棄却した。

Fe-V-C 系, Fe-Cr-C 系および Fe-Mo-C 系試料に

ついで再検討結果によれば、これらの試料中における炭化物の結晶学的形態および析出量におよぼす V, Cr, Mo の影響はほとんど認められず、またこれらの元素の偏析もきわめてわずかであり、實際上問題にならないと考えられる。

Fe-V-C 系 L 試料では試料 25, 26 および 48 ~ 51 に、Fe-Cr-C 系 S 試料では試料 45 および 46 に、同系 T 試料では試料 22, 44 および 45 にそれぞれ程度の差はあるが、写真 2 に示したように熱処理に起因する“組織むら”が認められた。なお Fe-Mo-C 系 P 試料では後述のように試料間における化合物型 Mo 量にやや大きな差があり、熱処理の不均一性にもとづく Mo₂C の偏析が認められた。そこでこれらの試料はいずれも標準試料

注 4) Fe-Mo-C 系 O 試料, Mo 分析結果 R(定量値範囲)=1.33~1.39%, \bar{x} (平均値)=1.366%, n(分析数)=10, σ_n (標準偏差)=0.0149, σ_w (所内分析精度, チオシアン酸ナトリウム吸光光度法)=0.00993, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 1.339 \sim 1.394\%$, 偏析箇所, 試料 21 : 0.133%
P 試料, C 分析結果 R(定量値範囲)=0.082~0.092%, \bar{x} (平均値)=0.086%, n(分析数)=10, σ_n (標準偏差)=0.0027, σ_w (所内分析精度, 赤外線吸収分析法)=0.00159, $\bar{x} \pm 2.77\sigma_w = 0.0819 \sim 0.0907\%$, 偏析箇所, 試料 26 : 0.092%

表 6 Fe-V-C 系試料中の析出物 VC の偏析試験結果

(試料間) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 定量元素

* *4 *3 *2		K : 1050°C · 2h → W.Q., 700°C · 15h → W.Q.													
		27	29	31	33	35	38	39	41	43	45	47	49	50	52
V (%)	1	0.162	0.165	0.164	0.163	0.159	0.159	0.160	0.159	0.162	0.161	0.162	0.164	0.160	0.160
	2	0.157	0.163	0.164	0.160	0.161	0.160	0.159	0.159	0.160	0.161	0.163	0.163	0.165	0.158
	\bar{x}	0.159	0.164	0.164	0.162	0.160	0.160	0.160	0.159	0.161	0.161	0.163	0.164	0.163	0.159

\bar{x} (全平均値)=0.161%, δ (標準偏差)=0.00176

* *4 *3 *2		L : 1050°C · 2h → W.Q., 700°C · 2h → W.Q.										
		24	27	29	31	33	35	37	39	42	44	47
V (%)	1	0.146	0.142	0.149	0.147	0.146	0.142	0.149	0.142	0.148	0.145	0.140
	2	0.142	0.146	0.145	0.150	0.144	0.145	0.149	0.147	0.141	0.146	0.139
	\bar{x}	0.144	0.144	0.147	0.149	0.145	0.144	0.149	0.145	0.145	0.146	0.140

\bar{x} (全平均値)=0.145%, δ (標準偏差)=0.00233
○……………試料表面より内部における偏析試験に使用

(試料内部) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 径 *5 定量元素

* *6 *4 *3 *2		K : 1050°C · 2h → W.Q., 700°C · 15h → W.Q.			L : 1050°C · 2h → W.Q., 700°C · 2h → W.Q.			
		27	39	52	27	39	47	
V (%)	18 mm φ	1	0.162	0.160	0.160	0.142	0.142	0.140
		2	0.157	0.159	0.158	0.146	0.147	0.139
	15 mm φ	1	0.155	0.158	0.158	0.138	0.149	0.140
		2	0.157	0.158	0.157	0.141	0.141	0.146
	13 mm φ	1	0.159	0.157	0.155	0.145	0.148	0.141
		2	0.160	0.158	0.157	0.147	0.145	0.141
	10 mm φ	1	0.161	0.159	0.157	0.143	0.146	0.147
		2	0.157	0.159	0.158	0.139	0.146	0.142
	\bar{x}		0.158	0.158	0.157	0.142	0.144	0.142

\bar{x} (全平均値)=0.158%, δ (標準偏差)=0.00156, \bar{x} (全平均値)=0.143%, δ (標準偏差)=0.00246

として不適当であると考え、前記偏析判定基準にもとづいて棄却することにした。

4.3 析出物の偏析

鋼中炭化物の抽出分離には前掲表 2 に示した分析部会推奨法を適用することができるが、析出物の偏析調査に際しては電解電位域が広く、いずれの試料種にも精度よく適用できる 10%AA-Methanol 溶液を用いる電解法を採用し、各合金種の試料間および試料内部（表面から約 8 mm の深さ範囲）における析出物の分布を調べた。その結果を示すと表 4~11 のとおりであり、前記 3.2 項に述べた棄却部を除けば、Fe-Mo-C 系 P 試料および Nb 含有高張力鋼試料以外は、各合金種とも試料間および試料内部における析出物すなわち炭化物構成元素量にはほとんど差がなく、定量値には有意差は認められず、抽出分離定量法の誤差範囲内で炭化物の偏析はないものとみなすことができる。

ところが表 8 に示したように Fe-Mo-C 系 P 試料すなわち比較的的微細な Mo₂C および M₃C の析出して

いる試料では、試料間における化合物型 Mo 量が 0.60~0.66% の範囲にあり、かなり差が大きく、検定結果によれば化合物型 Mo の定量値に高度の有意差が認められる。したがって前記偏析判定基準にしたがって P 試料全部を棄却した。また前掲図 2 に示したようにして調製した Nb 含有高張力鋼の A, C, D, E, G および H 試料について化合物型 Nb の偏析を調べた結果によれば、表 9 に示したように試料間における化合物型 Nb の定量値は 0.030~0.033% の範囲にあり、検定結果によれば定量値に高度の有意差が認められた。しかしながらもとの圧延材の左側部（試料 A, C, D）と右側部（試料 E, G, H）の 2 群に分けて検定すれば、それぞれについて有意差は認められなくなるので、この鋼種の試料は 2 種類に分けることにした。

4.4 標準値の決定

以上の検討結果にもとづいて、標準試料採取の対象となる素材の部位をきめ、それらの部位に相当する試料を用い、表 2 に示した鋼中炭化物抽出分離定量法によつて

表 7 Fe-Cr-C 系試料中の化合物型 Cr の偏析試験結果

(試料間) * 熱処理 * 2 試料番号 * 3 分析回数 * 4 定量元素

		S : 1050°C · 2h → W.Q., 750°C · 20h → W.Q.													
		*2		*3											
		*4		3	7	10	14	19	27	30	32	35	39	40	44
Cr(%)	1	0.739	0.756	0.751	0.748	0.751	0.749	0.730	0.757	0.751	0.762	0.760	0.750		
	2	0.738	0.740	0.759	0.750	0.752	0.730	0.751	0.761	0.738	0.757	0.750	0.761		
	\bar{x}	0.739	0.748	0.755	0.749	0.752	0.740	0.741	0.759	0.745	0.760	0.755	0.756		

\bar{x} (全平均値)=0.750%, δ (標準偏差)=0.00806

T : 1050°C · 2h → W.Q., 750°C · 2h → W.Q.

		*2											
		*3											
		3	10	16	19	20	25	27	29	32	36	41	
Cr(%)	1	0.628	0.650	0.601	0.618	0.660	0.628	0.652	0.611	0.631	0.619	0.640	
	2	0.622	0.631	0.641	0.658	0.649	0.640	0.647	0.631	0.630	0.632	0.652	
	\bar{x}	0.625	0.641	0.621	0.638	0.655	0.634	0.650	0.621	0.631	0.626	0.646	

\bar{x} (全平均値)=0.635%, δ (標準偏差)=0.01446
○……………試料表面より内部における偏析試験に使用

(試料内部) * 熱処理 * 2 試料番号 * 3 分析回数 * 4 径 * 5 定量元素

		S : 1050°C · 2h → W.Q., 750°C · 20h → W.Q.			T : 1050°C · 2h → W.Q., 750°C · 2h → W.Q.			
		*2			*2			
		*3			*3			
		*4			*4			
		*5			*5			
Cr(%)	18 mm φ	1	0.749	0.751	0.750	0.650	0.628	0.640
		2	0.730	0.738	0.761	0.631	0.640	0.652
	15 mm φ	1	0.728	0.740	0.720	0.628	0.632	0.637
		2	0.720	0.749	0.738	0.632	0.631	0.641
	13 mm φ	1	0.728	0.738	0.729	0.615	0.642	0.638
		2	0.743	0.743	0.760	0.624	0.628	0.652
	10 mm φ	1	0.738	0.730	0.751	0.620	0.629	0.632
		2	0.732	0.740	0.769	0.651	0.632	0.618
	\bar{x}		0.733	0.741	0.747	0.631	0.632	0.638

\bar{x} (全平均値)=0.740%, δ (標準偏差)=0.01078, \bar{x} (全平均値)=0.640%, δ (標準偏差)=0.00983

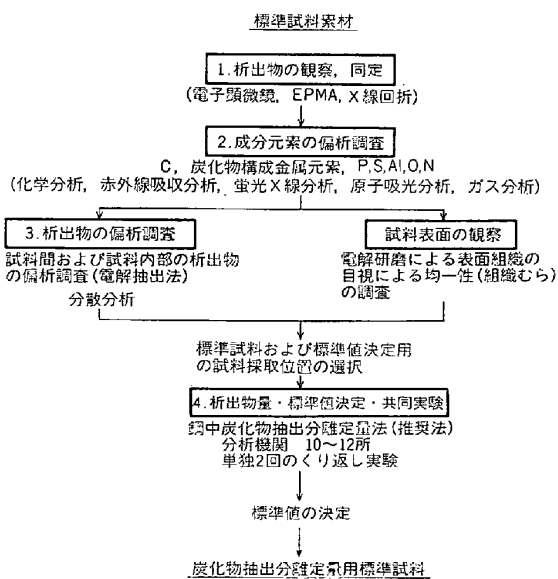


図 5 炭化物抽出分離定量用標準試料調製法の概略

炭化物量の標準値を共同実験により決定した。各試料中の炭化物量の標準値を化合物型元素量で示すと表 12 のとおりであり、いずれの試料においても対象とした炭化物の抽出分離精度はかなり高く、変動係数はいずれも 8% 以下である。

なお参考までに析出物中の窒化物型 N を定量したが、Fe-C 系, Fe-Ti-C 系, Fe-V-C 系, Fe-Cr-C 系, Fe-Mo-C 系合金中の N 量はもともと少なく、40 ppm 以下であり、また Nb 含有高張力鋼でも 54 ppm であった。これらの窒化物型 N の定量値における標準偏差および変動係数はかなり大きく、したがって標準値として採りあげなかつた。Cr-Mo 鋼およびステンレス鋼中の N 含有量はかなり高く、それぞれ 119 ppm, 90 ppm であり、窒化物の析出量もかなり多い。Cr-Mo 鋼中の AlN, ステンレス鋼中の AlN および Cr₂N 型 N の定量精度は高く、したがってこれらの鋼種の試料は窒化物抽出分離用標準試料としても兼用することができる。

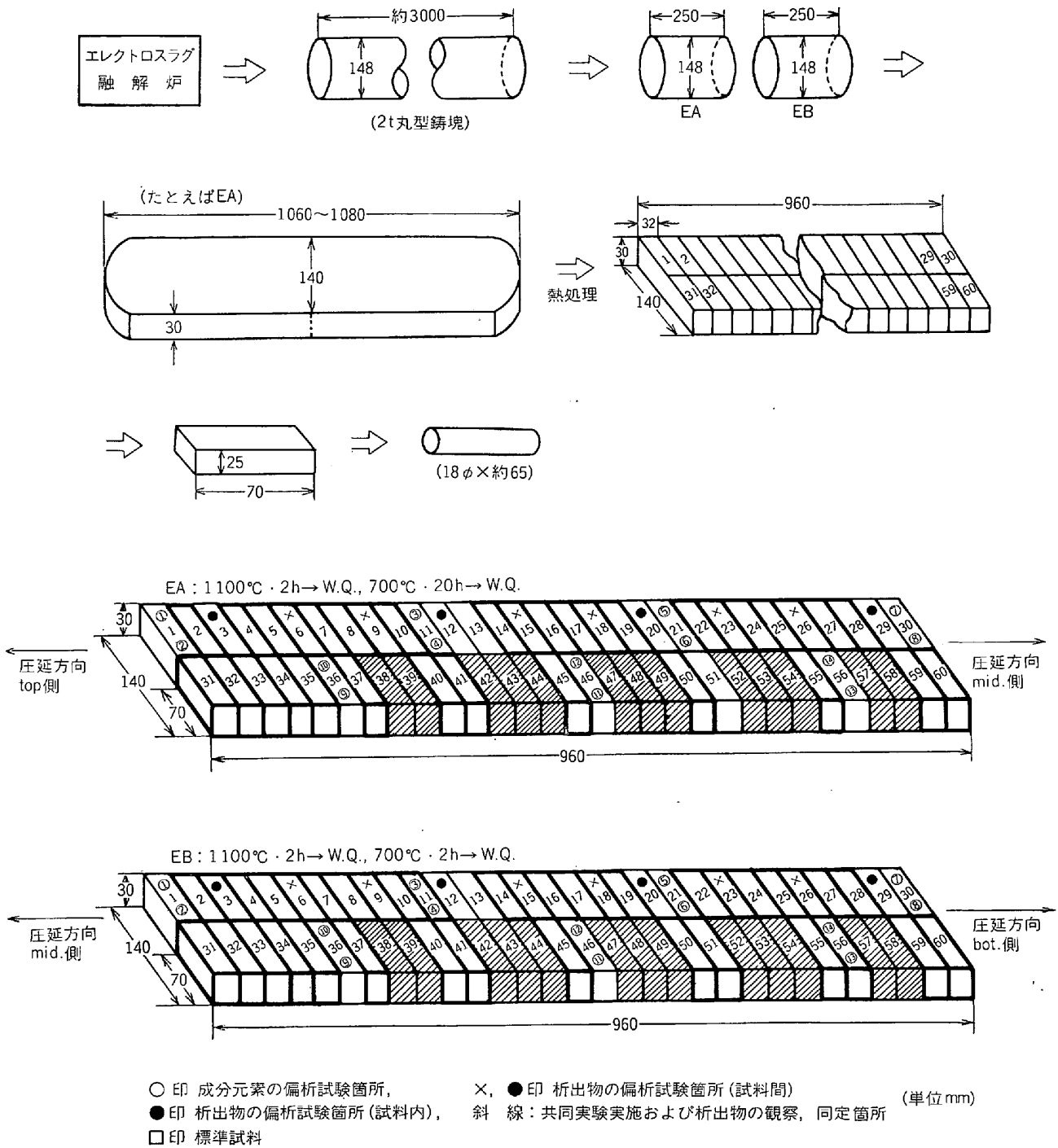


図3 Cr-Mo 鋼 (SCM 420) の試料調製方法および試料採取位置

点も多いが、本共同研究の成果が鋼中炭化物の抽出分離定量技術の向上とその標準化、鉄鋼材料の冶金学的研究に活用され、斯界の学術的ならびに技術的進歩に寄与できれば幸いである。

終わりに、当分科会の運営と本共同研究にご懇切なご指導と絶大なご支援を賜った東北大学名誉教授後藤秀弘博士、前鉄鋼分析部会長池野輝夫博士を初めとし、各委員、鉄鋼標準委員会各位、協会事務局ならびに共同研究に従事された方々に深く感謝の意を表します。

補 遺

本共同研究の成果にもとづき、最終的には日本鉄鋼標準試料として付表に示した試料をあて、広く頒布することにした。なおこれらの試料は、いずれも定電位電解抽出法による炭化物の抽出分離用として使用するものであり、つぎの点に注意を必要とする。

- (1) 試料の組織が変化するような加工(研磨、切削など)および処理(熱処理など)をしてはならない。
- (2) 抽出分離をおこなう際の試料の表面はできるだけ

表 9 Nb 含有高張力鋼試料中の化合物型 Nb の偏析試験結果

(試料間) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 定量元素

* *2 *4 *3		1 250°C · 2h → W.Q., 800°C · 20h → W.Q.																	
		A			C			D			E			G			H		
		1	⑦	12	1	⑦	12	1	⑦	12	1	⑦	12	1	⑦	12	1	⑦	12
Nb (%)	1	0.030	0.030	0.029	0.031	0.030	0.031	0.030	0.030	0.031	0.032	0.032	0.033	0.032	0.032	0.033	0.033	0.033	0.032
	2	0.031	0.031	0.030	0.030	0.031	0.031	0.030	0.029	0.031	0.032	0.032	0.032	0.032	0.031	0.032	0.032	0.033	0.032
	\bar{x}	0.031	0.031	0.030	0.031	0.031	0.031	0.030	0.030	0.031	0.032	0.032	0.033	0.032	0.032	0.033	0.033	0.033	0.032

A, C, D \bar{x} (全平均値)=0.031%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00057, E, G, H \bar{x} (全平均値)=0.032%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00047
 ○……………試料表面より内部における偏析試験に使用

(試料内部) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 径 *5 定量元素

* *2 *5 *4 *3		1 250°C · 2h → W.Q., 800°C · 20h → W.Q.											
		A-7		C-7		D-7		E-7		G-7		H-7	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Nb (%)	18 mm φ	1	0.030	0.031	0.030	0.033	0.031	0.031					
		2	0.030	0.031	0.030	0.031	0.031	0.033					
	15 mm φ	1	0.031	0.030	0.031	0.031	0.030	0.031					
		2	0.031	0.031	0.031	0.030	0.030	0.031					
	13 mm φ	1	0.030	0.031	0.031	0.031	0.030	0.031					
		2	0.031	0.031	0.031	0.030	0.030	0.031					
	10 mm φ	1	0.032	0.029	0.031	0.032	0.031	0.031					
		2	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.032					
	\bar{x}		0.030	0.030	0.030	0.031	0.030	0.031					

A, C, D \bar{x} (全平均値)=0.031%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00054, E, G, H \bar{x} (全平均値)=0.031%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00071

表 10a Cr-Mo 鋼 (SCM 420) 試料中の析出物 M₃C の偏析試験結果

(試料間) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 定量元素

* *2 *4 *3		E A : 1 100°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.									
		③	6	9	⑫	15	18	⑳	23	26	㉑
		Fe (%)	1	1.85	1.86	1.85	1.85	1.85	1.86	1.85	1.84
2	1.84		1.85	1.84	1.84	1.83	1.84	1.86	1.84	1.85	1.86
\bar{x}	1.85		1.86	1.85	1.85	1.84	1.85	1.86	1.84	1.85	1.86
Cr (%)	1	0.471	0.466	0.475	0.477	0.469	0.479	0.468	0.475	0.471	0.478
	2	0.478	0.471	0.474	0.483	0.469	0.472	0.479	0.475	0.472	0.478
	\bar{x}	0.475	0.469	0.475	0.480	0.469	0.476	0.474	0.475	0.472	0.478
Mn (%)	1	0.149	0.148	0.147	0.149	0.147	0.148	0.146	0.148	0.150	0.146
	2	0.150	0.146	0.149	0.149	0.149	0.146	0.148	0.147	0.148	0.147
	\bar{x}	0.150	0.147	0.148	0.149	0.148	0.147	0.147	0.148	0.149	0.147

Fe: \bar{x} (全平均値)=1.85%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0081 Cr: \bar{x} (全平均値)=0.474%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00375
 Mn: \bar{x} (全平均値)=0.148%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00116

け電解終了後の状態と同じにしておくこと (やむをえず試料表面をペーパーなどで加工した場合には、電解法で加工層を除去したのち使用すること)

(3) 抽出条件 (電解電位, 電解液量, 電解温度, 試料採取量など) によつては定量値が異なることがあるので, 抽出条件はできるだけ厳密に規制すること。

(4) この標準値は, 付表に示した抽出分離定量法を

適用する場合に限られ, このほかの抽出分離定量法を適用した場合には, 同じ値がえられないことがある。

(5) この試料は, 試料の直径が 10 mm 以下に消耗した場合には抽出条件を規制することが困難になるので使用しないのがよい。

文 献

1) 前川静弥: 鉄と鋼, 55 (1969) 5, p. 381

表 10a つづき

* *4 \ *3 \ *2		E B : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 2h → W.Q.									
		③	6	9	⑫	15	18	⑳	23	26	㉑
Fe(%)	1	1.88	1.89	1.89	1.88	1.87	1.90	1.86	1.88	1.89	1.87
	2	1.88	1.87	1.90	1.89	1.89	1.90	1.88	1.90	1.88	1.88
	\bar{x}	1.88	1.88	1.90	1.89	1.88	1.90	1.87	1.89	1.89	1.88
Cr(%)	1	0.404	0.399	0.400	0.393	0.384	0.398	0.400	0.399	0.395	0.401
	2	0.402	0.401	0.394	0.390	0.392	0.397	0.396	0.385	0.399	0.395
	\bar{x}	0.403	0.400	0.397	0.392	0.388	0.398	0.398	0.392	0.397	0.398
Mn(%)	1	0.140	0.141	0.138	0.139	0.139	0.140	0.138	0.140	0.139	0.137
	2	0.141	0.139	0.140	0.141	0.138	0.137	0.139	0.138	0.141	0.139
	\bar{x}	0.141	0.140	0.139	0.140	0.139	0.139	0.139	0.139	0.140	0.138

Fe: \bar{x} (全平均値)=1.88%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0107 Cr: \bar{x} (全平均値)=0.396%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00437
 Mn: \bar{x} (全平均値)=0.139%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00128 ○.....試料表面より内部における偏析試験に使用

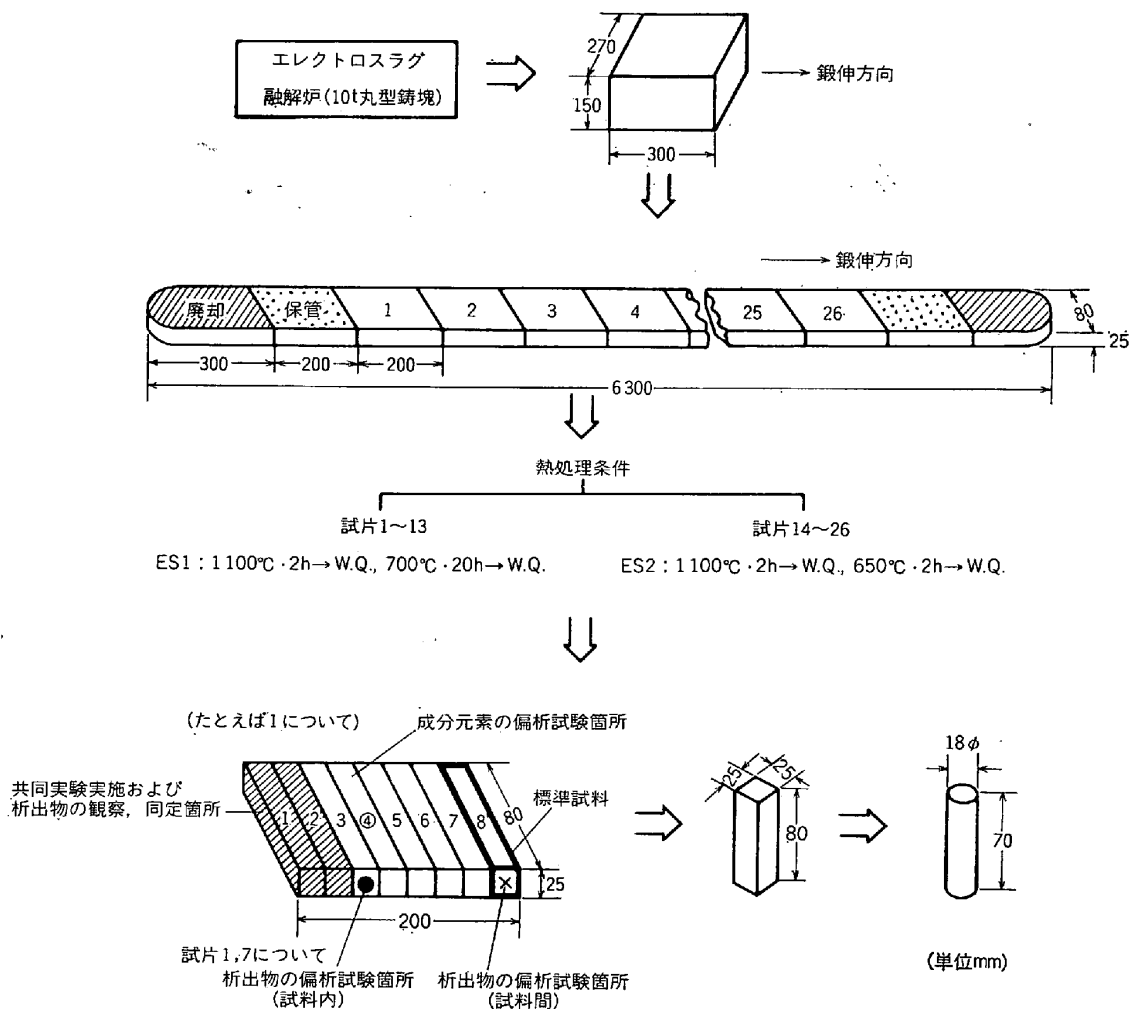


図 4 ステンレス鋼 (SUS430) の試料調製方法および試料採取位置

- 2) 成田貴一: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1763
- 3) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第37回鉄鋼分析部会, 鋼中非金属介在物分析分科会 (1975.10) (私信)
- 4) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第40回鉄鋼分析部会, 鋼中非金属介在物分析分科会 (1977.5) (私信)
- 5) 日本鉄鋼協会共同研究会: 鉄鋼分析部会, 鋼中非金属介在物分析分科会 (取りまとめ中)

表 10b Cr-Mo 鋼 (SCM420) 試料中の析出物 M_3C の偏析試験結果
(試料内部) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 径 *5 定量元素

* *5 \ *4 \ *3			E A : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.				E B : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 2h → W.Q.			
			3	12	20	29	3	12	20	29
Fe(%)	18 mm φ	1	1.85	1.85	1.85	1.88	1.88	1.88	1.86	1.87
		2	1.84	1.84	1.86	1.86	1.88	1.89	1.88	1.88
	15 mm φ	1	1.85	1.85	1.86	1.84	1.88	1.88	1.86	1.87
		2	1.84	1.84	1.86	1.83	1.89	1.89	1.89	1.86
	10 mm φ	1	1.85	1.86	1.85	1.86	1.90	1.88	1.89	1.86
		2	1.84	1.84	1.86	1.84	1.88	1.90	1.88	1.88
\bar{x}			1.84	1.84	1.85	1.84	1.88	1.88	1.87	1.87

\bar{x} (全平均値)=1.85%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00819, \bar{x} (全平均値)=1.88%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0114

* *5 \ *4 \ *3			E A : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.				E B : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 2h → W.Q.			
			3	12	20	29	3	12	20	29
Cr(%)	18 mm φ	1	0.471	0.477	0.468	0.478	0.404	0.393	0.400	0.401
		2	0.478	0.483	0.479	0.478	0.402	0.390	0.396	0.395
	15 mm φ	1	0.474	0.474	0.472	0.471	0.401	0.397	0.395	0.404
		2	0.471	0.476	0.468	0.477	0.395	0.400	0.400	0.400
	10 mm φ	1	0.469	0.477	0.472	0.475	0.396	0.398	0.390	0.394
		2	0.469	0.474	0.476	0.472	0.397	0.399	0.397	0.395
\bar{x}			0.472	0.476	0.472	0.475	0.399	0.396	0.396	0.398

\bar{x} (全平均値)=0.474%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00357, \bar{x} (全平均値)=0.397%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00291

* *5 \ *4 \ *3			E A : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.				E B : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 2h → W.Q.			
			3	12	20	29	3	12	20	29
Mn(%)	18 mm φ	1	0.149	0.149	0.146	0.146	0.140	0.139	0.138	0.137
		2	0.150	0.149	0.148	0.147	0.141	0.141	0.139	0.139
	15 mm φ	1	0.145	0.147	0.150	0.145	0.137	0.136	0.139	0.139
		2	0.149	0.146	0.146	0.144	0.139	0.140	0.140	0.138
	10 mm φ	1	0.150	0.147	0.147	0.147	0.138	0.139	0.140	0.135
		2	0.146	0.148	0.149	0.146	0.140	0.137	0.140	0.138
\bar{x}			0.148	0.147	0.147	0.145	0.139	0.138	0.139	0.137

\bar{x} (全平均値)=0.147%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00172, \bar{x} (全平均値)=0.139%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.00143

表 11 ステンレス鋼 (SUS430) 試料中の化合物型 Cr の偏析試験結果
(試料間) * 熱処理 *2 試料番号 *3 分析回数 *4 定量元素

* *4 \ *3			E S-1 : 1100°C · 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.												
			8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	104
Cr(%)	1		0.763	0.779	0.718	0.753	0.767	0.735	0.750	0.760	0.734	0.753	0.753	0.754	0.786
	2		0.755	0.785	0.710	0.766	0.744	0.734	0.740	0.750	0.730	0.759	0.746	0.716	0.714
	\bar{x}		0.759	0.782	0.714	0.760	0.756	0.735	0.745	0.755	0.732	0.756	0.750	0.735	0.750

\bar{x} (全平均値)=0.748%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0174

* *4 \ *3			E S-2 : 1100°C · 2h → W.Q., 650°C · 2h → W.Q.												
			8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	104
Cr(%)	1		0.752	0.781	0.755	0.751	0.651	0.708	0.735	0.731	0.744	0.748	0.740	0.710	0.705
	2		0.746	0.760	0.720	0.760	0.736	0.711	0.725	0.716	0.738	0.760	0.741	0.708	0.712
	\bar{x}		0.749	0.771	0.738	0.756	0.694	0.710	0.730	0.724	0.741	0.754	0.741	0.709	0.709

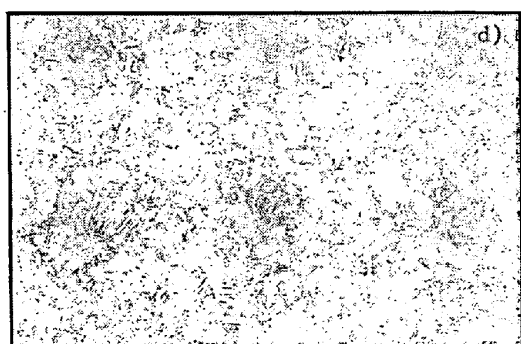
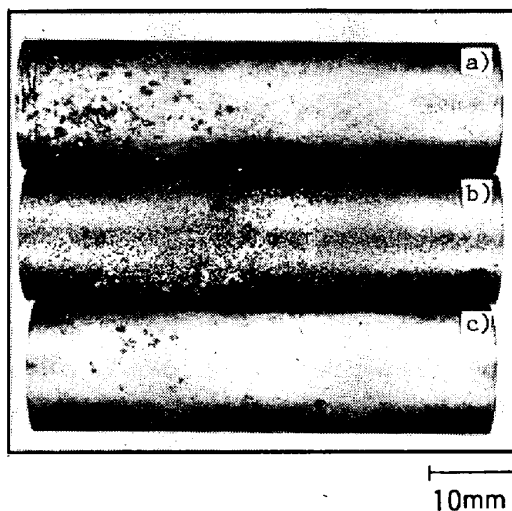
\bar{x} (全平均値)=0.732%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0203

表 11 つづき

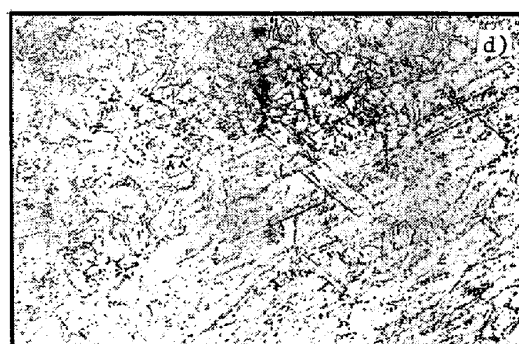
(試料内部) * 熱処理 *2 定量元素 *3 試料番号 *4 分析回数 *5 径 *6 定量元素

*6	*5	*4	* E S-1 : 1100°C, 2h → W.Q., 700°C · 20h → W.Q.				* E S-2 : 1100°C · 2h → W.Q., 650°C · 2h → W.Q.				
			*2 Cr		*2 Fe		*2 Cr		*2 Fe		
			*3 3	*3 51	*3 3	*3 51	*3 3	*3 51	*3 3	*3 51	
Cr(%)	18 mm φ	1	0.755	0.766	0.208	0.212	0.737	0.735	0.212	0.202	
		2	0.754	0.768	0.206	0.219	0.713	0.733	0.192	0.198	
	15 mm φ	1	0.744	0.783	0.202	0.225	0.761	0.752	0.216	0.209	
		2	0.751	0.755	0.206	0.219	0.731	0.732	0.205	0.202	
	13 mm φ	1	0.773	0.733	0.222	0.214	0.745	0.749	0.206	0.204	
		2	0.724	0.750	0.221	0.218	0.774	0.779	0.210	0.218	
	10 mm φ	1	0.779	0.760	0.216	0.218	0.736	0.755	0.209	0.219	
		2	0.780	0.770	0.214	0.215	0.729	0.758	0.207	0.216	
			\bar{x}	0.758	0.761	0.212	0.218	0.741	0.749	0.207	0.209

\bar{x} (全平均値)=0.760%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0151, \bar{x} (全平均値)=0.745%, $\hat{\sigma}$ (標準偏差)=0.0152



正常部



異常部(組織むら)

a) : Fe-Cr-C (S) 試料 No. 46, b) : Fe-V-C (L) 試料 No. 25, c) : Fe-Cr-C (T) 試料 No. 22, d) : Fe-Cr-C (T) 試料 No. 45

写真 2. 熱処理に起因した組織むら

表12 標準値および抽出分離法

試料	試料記号	JSS No.	化合物元素	標準値 (%)	$\sigma_{\bar{x}}$	C.V.(%)	抽出分離法
Fe-C	M N	210-1 a 210-1 b	Fe _(Fe₃C) Fe _(Fe₃C)	1.56 1.38	0.033 ₂ 0.074 ₆	2.13 5.41	10%AA-Methanol (-100mV vs S.C.E.)
Fe-Cr-C	S	211-1 a	Cr _(M₂₃C₆) Fe _(M₂₃C₆)	0.747 0.344	0.0361 ₆ 0.0195 ₄	4.84 5.68	10%AA-Methanol (-200mV vs S.C.E.)
			Cr _(M₂₃C₆) Fe _(M₂₃C₆)	0.747 0.339	0.0170 ₅ 0.0126 ₆	2.28 3.73	りん酸(2+1)20°C
	T	211-1 b	Cr _(M₇C₃, M₂₃C₆) Fe _(M₇C₃, M₂₃C₆)	0.651 0.220	0.0246 ₂ 0.0088 ₂	3.78 4.01	10%AA-Methanol (-100mV vs S.C.E.)
			Cr _(M₇C₃, M₂₃C₆) Fe _(M₇C₃, M₂₃C₆)	0.648 0.223	0.0231 ₉ 0.0075 ₁	3.58 3.73	りん酸(2+1)20°C
Fe-Mo-C	O	212-1	Mo _(Mo₂C)	1.07	0.018 ₈	1.76	10%AA-Methanol (-100mV vs S.C.E.)
Fe-V-C	K L	213-1 a 213-1 b	V _(VC) V _(VC)	0.158 0.137	0.0059 ₇ 0.0082 ₉	3.78 6.05	10%AA-Methanol (-200mV vs S.C.E.)
Fe-Ti-C	J I	214-1 a 214-1 b	Ti _(TiC) Ti _(TiC)	0.166 0.165	0.0036 ₂ 0.0123 ₆	2.18 7.49	10%AA-Methanol (-200mV vs S.C.E.)
Nb含有 高張力鋼	B	220-1	Nb _(comp.) Fe _{(M₃C)*} Mn _{(M₃C)*}	0.031 1.29 0.049	0.0019 ₆ 0.141 ₁ 0.0043 ₄	6.32 10.97 8.93	10%AA-Methanol (-100mV vs S.C.E.)
			Nb _(comp.)	0.029	0.0015 ₀	5.17	15%Na·Citrate (pH=3.0) (-300mV vs S.C.E.)
				0.030	0.0012 ₇	4.23	7%HCl-3%FeCl ₃ -EG (-200mV vs S.C.E.)
	F	220-2	Nb _(comp.) Fe _{(M₃C)*} Mn _{(M₃C)*}	0.030 1.31 0.047	0.0018 ₅ 0.159 ₅ 0.0022 ₉	6.17 12.17 4.87	10%AA-Methanol (-100mV vs S.C.E.)
			Nb _(comp.)	0.030	0.011 ₃	3.77	15%Na·Citrate (pH=3.0) (-300mV vs S.C.E.)
				0.029	0.0016 ₇	5.76	7%HCl-3%FeCl ₃ -EG (-300mV vs S.C.E.)
B+F		Nb _(comp.)	0.029	0.0014 ₈	5.10	りん酸(2+1)20°C	
Cr-Mo鋼 (SCM420)	E A	221-1 a	Fe _(M₃C) Mn _(M₃C) Cr _(M₃C) Mo _(M₃C) N _(AlN)	1.83 0.149 0.463 0.024 0.0113	0.052 ₆ 0.0089 ₀ 0.0118 ₀ 0.0011 ₇ 0.00038 ₀	2.85 5.97 2.57 4.88 3.36	10%AA-Methanol (-200mV vs S.C.E.)
	E B	221-1 b	Fe _(M₃C) Mn _(M₃C) Cr _(M₃C) Mo _(M₃C) N _(AlN)	1.91 0.138 0.384 0.022 0.0113	0.036 ₃ 0.0055 ₂ 0.0091 ₀ 0.0012 ₅ 0.00033 ₈	1.90 4.00 2.37 5.68 2.99	
ステンレス鋼 (SUS 430)	E S 1	222-1 a	Cr _(M₂₃C₆, Cr₂N) Fe _(M₂₃C₆) N _(Cr₂N, AlN)	0.743 0.205 0.0087	0.0214 ₂ 0.0089 ₇ 0.00051 ₃	2.88 4.38 5.90	10%AA-Methanol (0mV vs S.C.E.)
			Cr _(M₂₃C₆, Cr₂N) Fe _(M₂₃C₆) N _(Cr₂N, AlN)	0.739 0.207 0.0086	0.0257 ₂ 0.0109 ₂ 0.00036 ₃	3.48 5.28 4.22	4%SSA-10%EG-Methanol (-50mV vs S.C.E.)
	E S 2	222-1 b	Cr _(M₂₃C₆, Cr₂N) Fe _(M₂₃C₆) N _(Cr₂N, AlN)	0.744 0.209 0.0084	0.0175 ₂ 0.0087 ₅ 0.00063 ₄	2.35 4.19 7.55	10%AA-Methanol (0mV vs S.C.E.)
			Cr _(M₂₃C₆, Cr₂N) Fe _(M₂₃C₆) N _(Cr₂N, AlN)	0.729 0.206 0.0088	0.0243 ₇ 0.0053 ₃ 0.00057 ₈	3.34 2.59 6.57	4%SSA-10%EG-Methanol (-50mV vs S.C.E.)

* 参考値

付表 標準試料の採取位置番号および調製本数

試料	試料記号	JSS No.	標準試料の採取位置番号	合計本数
Fe-C	M	210-1 a	6, 7, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 32, 35, 43	16
	N	210-1 b	2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 29, 31, 35, 41, 45	26
Fe-Cr-C	S	211-1 a	3, 4, 7, 9, 10, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 29, 30, 32, 34, 36, 39, 40, 41	20
	T	211-1 b	2, 3, 4, 7, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 27, 29, 30, 32, 34, 35, 36, 39, 40	19
Fe-Mo-C	O	212-1	4, 6, 7, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 28, 32, 35, 43	21
Fe-V-C	K	213-1 a	17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 40, 41, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 50, 51	27
	L	213-1 b	16, 18, 19, 20, 21, 23, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 42, 43, 44, 45	19
Fe-Ti-C	J	214-1 a	18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 30, 31, 32, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51	25
	I	214-1 b	17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 40, 41, 43, 44, 46, 47, 49, 51, 52	26
Nb 含有 高張力鋼	B	220-1	(A) : 2, 8, 9, 10, 11 (C) : 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11 (D) : 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11	21
	F	220-2	(E) : 2, 3, 4, 5, 11 (G) : 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11 (H) : 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11	20
Cr-Mo 鋼 (SCM420)	E A	221-1 a	2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 40, 41, 45, 50, 55, 59, 60	34
	E B	221-1 b	2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 40, 41, 45, 50, 55, 59, 60	34
ステンレス鋼 (SUS 430)	E S 1	222-1 a	(1) : 8 (2) : 16 (3) : 19, 21, 22, 23 (4) : 27, 28 (5) : 35, 37, 38, 39, 40 (6) : 48 (7) : 54, 55 (8) : 60, 63, 64 (9) : 69, 70, 71, 72 (10) : 79, 80, (11) : 83, 85, 86, 87, 88 (12) : 93 (13) : 102, 104	33
	E S 2	222-1 b	(14) : 8 (15) : 16 (16) : 19, 21, 22, 23 (17) : 27, 28 (18) : 35, 37, 38, 39, 40 (19) : 48 (20) : 54, 55 (21) : 60, 62, 63, 64 (22) : 69, 70, 71, 72 (23) : 79, 80 (24) : 83, 85, 86, 87, 88 (26) : 102, 104	33

注 1) 標準試料採取位置番号は図 1 ~ 4 に示した素材番号を示す。

2) 鉄鋼標準試料 JSS 番号 210 代は Fe-C および Fe-M-C 系の炭化物抽出分離定量用試料をあらわし、220 代は実用鋼系のそれをあらわす。なお同一鋼種の場合、製造順に副番号 (-1, -2) をつけ、さらに熱処理条件によつて副番号 (a, b) をつけた。

- 6) "Non-aqueous Electrochemistry" (1971),
Butterworth, [Pergamon Press] G. J. GANZ,
R. P. T. TOMKINS "Nonaqueous Electrolytes
Handbook" vol. I (1972), vol. II (1973),
[Academic Press, Inc.]
- 7) 成田貴一: 鉄と鋼, 66 (1980) 14, p. 2119

- 8) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第46回鉄鋼分析部会,
鋼中非金属介在物分析分科会 (1980.5)
(私信)
- 9) 鉄鋼標準試料委員会: 鉄と鋼, 67 (1981) 1,
p. 218