

鉄鋼標準試料委員会ニュース

I 最近入庫試料

[化学分析用]

新製品	高純度鋼1種	JSS 001-1	¥13 000(150 g)
〃	フェロクロム	〃 732-1	¥10 500 〃
〃	フェロバナジウム	〃 750-1	〃 〃
〃	フェロニオブ	〃 755-1	〃 〃

[機器分析用]

微量元素シリーズB	¥100 000(8種1組)
ステンレス鋼シリーズ	¥ 60 000(6種1組)

II 技術解析

微量元素シリーズBについて

1. はじめに

微量元素シリーズBは、国内ではじめてCa及びSbを含有する標準試料として製造された鋼種であり、Ni, Cr, Mo, Ti, AS, Sn及びCaを段階的に含有する4種と、V, Co, Al, B, Nb, Zr及びSbを含有する4種の計8種から成り、化学分析用のチップ試料と、機器分析用のディスク試料がある。

いずれも168~175の試料番号で、製造順に-1, -2...の枝番号を付けて区別している。

現在までに機器分析用として-1, -4があり、化学分析用として、-2, -3が製造された。なお、溶製鋼塊毎に成分含有率に若干の相違があるので、枝番号によって標準値の確認が必要であり、注意されたい。また、このシリーズは、基本構成成分としてSi(≒0.2%), Mn(≒0.4%)を含有している。

表1に最近製造された機器分析用試料の化学組成を示す。

2. 製造方法

機器分析用試料(1983年製造)を例として、製造方法を次に示す。

真空溶解炉で電解鉄をベースとして、目標成分を含有する鋼塊を溶製し、鍛造(140mmφ)して一次鋼片とする。一次鋼片のTop側25%, Bottom側15%を切断除去した後、偏析試験用試料を採取し、化学分析法に

よって、C, Mn, P, S及び偏析が大きいと考えられるAsとNbを選択して偏析試験を行った。

その結果、鋼片の中心部に若干の偏析が認められたので、次のように偏析部分の切削除去を行った。

すなわち、一次鋼片を縦割りに四分割したのち、鋼塊の中心部に当る部分を図1のように削り捨てた。そしてこの鋼片を35mmφの丸棒に鍛伸して、機器分析用試料の素材を調製した。

最後に、鍛伸した試料のそれぞれの両端を切断し、発光分光分析法によって成分変動を調査し、分割した試料間に偏析の少ないことを確認したことはいうまでもない。このシリーズの素材は、川崎製鉄株式会社技術研究所に製造を依頼している。

3. 試料内、試料間偏析の試験結果

前節で述べたようにして製造した丸棒試料を(株)日本サンプルプラントで所定の寸法に切断、研磨、刻印などを行ってディスク状の標準試料を調製する。そして製造した標準試料内に問題はないかどうかの確認を行うため、製造数の1/10の試料組(8種/組)をランダムに選択し、製造を担当した川崎製鉄(株)で試料内、試料間における偏析試験を実施した。

すなわち、各々の試料について1放電面を発光分光分析で5点発光させたのち、分析面を研磨して更に5点発

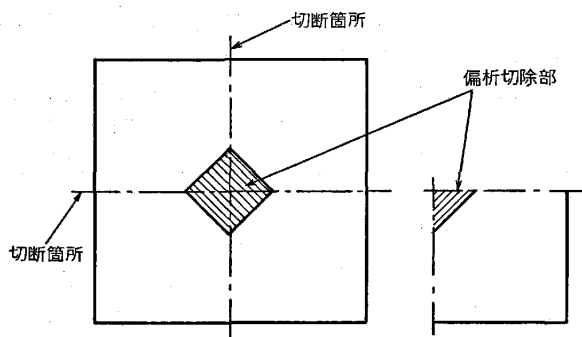


図1 鋼片の切断と偏析部の除去

表1 微量元素シリーズBの化学組成(機器分析用試料)

	C	Ni	Cr	Mo	V	Co	Ti	Al	As	Sn
168-4	0.049	0.013	0.018	0.099			0.077	0.036	0.011	0.006
169-4	0.051	0.043	0.10	0.071			0.014	0.037	0.006	0.012
170-4	0.060	0.073	0.043	0.011			0.11	0.040	0.030	0.056
171-4	0.052	0.10	0.071	0.040			0.047	0.043	0.044	0.035
172-4	0.069				0.010	0.052		0.016		
173-4	0.051				0.030	0.034		0.025		
174-4	0.052				0.059	0.024		0.038		
175-4	0.053				0.092	0.014		0.060		

	B	Nb	Zr	Ca	Sb	(Si)	(Mn)	(P)	(S)
168-4				0.0006		(0.20)	(0.40)	(0.002)	(0.001)
169-4				0.0011		(0.19)	(0.41)	(0.002)	(0.001)
170-4				0.0022		(0.17)	(0.40)	(0.002)	(0.001)
171-4				0.0034		(0.24)	(0.40)	(0.002)	(0.001)
172-4	0.0012	0.051	0.007		0.0020	(0.20)	(0.42)	(0.002)	(0.004)
173-4	0.0028	0.031	0.015		0.0050	(0.20)	(0.40)	(0.002)	(0.004)
174-4	0.0047	0.021	0.026		0.0101	(0.20)	(0.40)	(0.002)	(0.004)
175-4	0.0076	0.010	0.036		0.0195	(0.21)	(0.40)	(0.002)	(0.004)

() 参考値

表 2 試料内及び試料間における成分変動調査結果

元素	JSS-No.	標準値 (%)	試料内精度		試料間精度		σ_w/σ_x
			σ_w	偏差率	σ_x	偏差率	
C	168-4	0.049	0.0011	2.4	0.0008	1.7	0.7
	169-4	0.051	0.0014	2.7	0.0007	1.3	0.5
	170-4	0.060	0.0014	2.8	0.0011	2.2	0.7
	171-4	0.052	0.0011	2.1	0.0005	0.9	0.4
	172-4	0.069	0.0014	1.9	0.0012	1.6	0.8
	173-4	0.051	0.0017	3.2	0.0013	2.5	0.8
	174-4	0.052	0.0013	2.6	0.0008	1.5	0.6
	175-4	0.053	0.0019	3.5	0.0023	4.3	1.2
Ni	168-4	0.013	0.0008	5.8	0.0011	7.9	1.3
	169-4	0.043	0.0013	2.9	0.0011	2.5	0.8
	170-4	0.073	0.0015	2.1	0.0013	1.8	0.8
	171-4	0.10	0.0017	1.6	0.0011	1.1	0.6
Cr	168-4	0.018	0.0005	2.8	0.0013	7.0	2.5
	169-4	0.10	0.0013	1.4	0.0011	1.1	0.8
	170-4	0.043	0.0008	2.0	0.0012	3.0	1.4
	171-4	0.071	0.0008	1.2	0.0011	1.7	1.3
Mo	168-4	0.099	0.0014	1.4	0.0023	2.3	1.6
	169-4	0.071	0.0015	2.2	0.0024	3.5	1.6
	170-4	0.011	0.0006	6.8	0.0011	12.6	1.8
	171-4	0.040	0.0009	2.4	0.0028	7.2	2.9
Ti	168-4	0.077	0.0008	1.0	0.0012	1.5	1.4
	169-4	0.014	0.0002	2.0	0.0002	1.9	1.0
	170-4	0.11	0.0014	1.2	0.0011	1.0	0.8
	171-4	0.047	0.0006	1.3	0.0011	2.4	1.7
As	168-4	0.011	0.0010	9.3	0.0013	12.3	1.3
	169-4	0.006	0.0005	10.1	0.0008	15.4	1.5
	170-4	0.030	0.0017	5.7	0.0009	3.0	0.5
	171-4	0.044	0.0015	3.1	0.0007	1.4	0.4
Sn	168-4	0.006	0.0004	7.0	0.0007	12.5	1.7
	169-4	0.012	0.0005	4.9	0.0005	4.3	0.8
	170-4	0.056	0.0010	1.9	0.0007	1.2	0.6
	171-4	0.035	0.0008	2.3	0.0004	1.2	0.5
Ca	168-4	0.0006	0.00004	6.7	0.00002	3.2	0.5
	169-4	0.0011	0.00006	4.9	0.00004	3.2	0.6
	170-4	0.0022	0.00011	4.8	0.00007	3.1	0.6
	171-4	0.0034	0.00010	2.8	0.00006	1.7	0.6
Al	168-4	0.036	0.0017	4.5	0.0008	2.1	0.5
	169-4	0.037	0.0015	4.0	0.0007	1.8	0.4
	170-4	0.040	0.0009	2.4	0.0013	3.4	1.4
	171-4	0.043	0.0011	2.6	0.0006	1.5	0.5
	172-4	0.016	0.0012	7.1	0.0006	3.7	0.5
	173-4	0.025	0.0018	6.8	0.0009	3.5	0.5
	174-4	0.038	0.0019	4.9	0.0012	3.2	0.6
	175-4	0.060	0.0018	3.0	0.0013	2.2	0.7
V	172-4	0.010	0.0004	4.6	0.0005	5.1	1.1
	173-4	0.030	0.0008	2.9	0.0006	2.2	0.8
	174-4	0.059	0.0012	2.1	0.0016	2.9	1.3
	175-4	0.092	0.0013	1.4	0.0009	1.0	0.7
Co	172-4	0.052	0.0011	2.2	0.0011	2.2	1.0
	173-4	0.034	0.0012	3.8	0.0019	5.8	1.5
	174-4	0.024	0.0010	4.4	0.0008	3.4	0.7
	175-4	0.014	0.0008	6.6	0.0005	4.3	0.6
B	172-4	0.0012	0.00008	7.4	0.00006	5.8	0.7
	173-4	0.0028	0.00014	5.5	0.00007	2.9	0.5
	174-4	0.0047	0.00022	4.6	0.00009	1.9	0.4
	175-4	0.0076	0.00025	2.9	0.00015	1.8	0.6
Zr	172-4	0.007	0.0009	11.7	0.0007	8.7	0.7
	173-4	0.015	0.0014	9.1	0.0007	4.7	0.5
	174-4	0.026	0.0013	6.2	0.0018	6.8	1.4
	175-4	0.036	0.0015	4.5	0.0006	1.8	0.4
Nb	172-4	0.051	0.0013	2.5	0.0009	1.8	0.7
	173-4	0.031	0.0014	4.6	0.0005	1.6	0.3
	174-4	0.021	0.0014	7.2	0.0010	5.4	0.7
	175-4	0.010	0.0011	11.2	0.0013	13.8	1.1

光させ、合計 10 点の分析を行い日常分析の検量線を用いてそれぞれの元素を定量した。それらのデータを解析して試料内及び試料間の成分変動状況を調査した。

その結果を表 2 に示す。一部の試料の元素で偏差率が 10% を越えるものがあるが、これらは特に含有率が低く、発光分光分析での感度が低いためであると考えている。

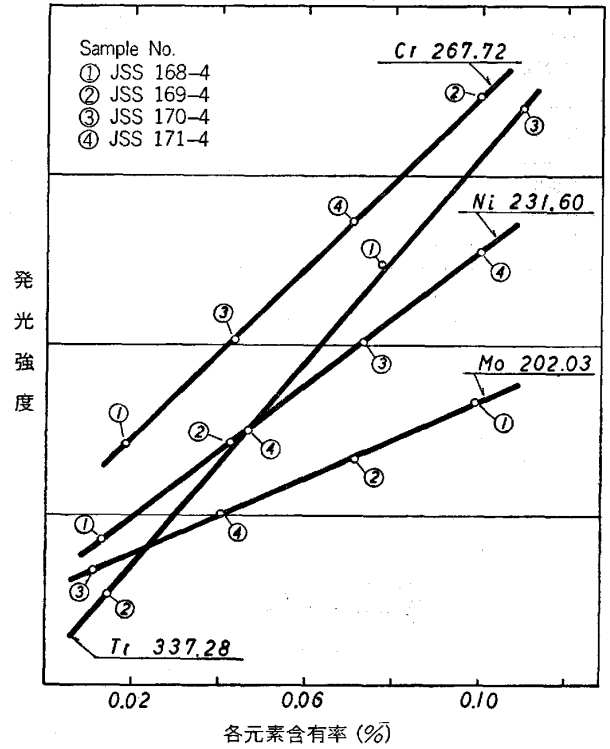


図 2 発光分光分析法における各元素含有率と発光強度の関係 (一例)

表 3 発光分光分析の分析条件

発光装置 : SG-400	対電極 : Ag 6 mmφ
二次電圧 : 420 V	45° cone
静電容量 : 5 μF	試料間隙 : 5 mm
誘導線 : 10 μH	Ar 流量 : 2.5 l/min
自己抵抗 : 2 Ω	予備放電 : 20 sec.
電流 : 6 A	積分時間 : 5 sec.

島津製 GVM100 真空型発光分光分析装置

4. 検量線の一例

最近製造した機器分析用試料を用いて、発光分光分析法で各元素含有率と発光強度の関係を測定した。

その結果、良好な相関性が得られ、その一部の例を図 2 に示した。今後市販される機器用標準試料には、分析成績表と一緒に添付される予定である。実験の分析条件を表 3 に示した。

初期に製造した機器分析用試料で、ほう素の検量線が他のシリーズとの間にカタヨリが生じて問題になったことがあったが、最近製造された試料間ではそれらの問題は解決され、同じ検量線上にプロットされることが確認されている。

5. カルシウム定量値

鋼質改善や硫化物の形態制御などを目的として、鋼中に Ca を添加することが行われるようになり、本シリーズはそれらを反映して製造されたものである。

鋼中における Ca の存在形態は、脱酸剤及び酸素含有量レベルによつて種々の形態を形成するといわれ、酸で分解不完全な、いわゆる酸不溶性 Ca が存在する場合がある。

しかし、本シリーズは真空溶解炉での溶製鋼であり、酸不溶性 Ca はごく微量しか存在しないと考えられる。

表 4 酸可溶性 Ca と酸不溶性 Ca の分別定量結果

試料 No.	Ca 含有率 表示値 %	分別定量法による定量値 %		
		酸可溶性 Ca	酸不溶性 Ca	全 Ca
168-3	0.0025	0.00254 0.00251	0.00002 0.00002	0.00256 0.00253
169-3	0.0006	0.00068 0.00063	0.00002 0.00003	0.00070 0.00066
170-3	0.0032	0.00330 0.00331	0.00002 0.00002	0.00332 0.00333
171-3	0.0013	0.00131 0.00126	0.00006 0.00004	0.00137 0.00130

化学分析用試料（枝番号-3）を用いて行つた実験結果を表4に示した。

この実験は、試料4gを、厳選した試薬を用いて処理し、空試験値をごく低い状態に管理して分析したので、0.00002%の定量値は十分意味ある数字と考えている。

6. おわりに

微量元素シリーズは、商用鋼と異なり種々の元素を添加して溶製したものであり、この微量元素シリーズBとシリーズAはFe含有率98.8±0.6%で炭素鋼や低合金鋼中の各元素の検量線作成や検量線管理用試料として、最も適した標準試料群であるといえる。

書 評

鉄鋼の相変態—マルテンサイト変態を中心として—

G. V. Kurdjumov, L. M. Utevskij, R. Y. Entin

江南 和 幸訳（西山善次監修）

ソ連のKurdjumov先生、日本の西山先生、アメリカのCohen先生の3人の大先輩はマルテンサイト研究の世界のリーダーで、これらの先生を中心に強力なマルテンサイト研究グループがソ連、日本、アメリカに存在して世界的発展の源となつている。

Kurdjumov, Utevskij, Entinの3人の著者達はソ連のグループを代表する学者で、私はKurdjumov先生はもちろんUtevskijもEntinにもお会いしたことのある、なつかしい先生方で、これらの先生方は中央鉄冶金研究所で研究しておられた相変態の理論にも鋼の実際の熱処理にも強い方々で、まず、この本の著者の貫録は十分である。

内容は7章より成り、1章2章は $\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow P$ の拡散変態について述べ、結晶学、速度論などについて説明を加えている。

第3章は最も重要な部分を占めており、マルテンサイトの正方晶性、形態、微細構造、速度論、変態機構の結晶学とエネルギー論、オーステナイトへの逆変態、加工の影響などについて述べた後、マルテンサイト変態の本質について論じている。第4章はマルテンサイト中のCの位置と正方晶性、照射や加工による影響について述べている。正方晶性についてはソ連グループ独特の理論体系（ $\{011\}_\alpha$ 双晶）を述べている。第

5章は焼もどしについて述べ、焼もどし途中で生成する炭化物および残留オーステナイトの分解を中心に説明している。第6章はベイナイト変態である。第7章ではフェライト、パーライト、ベイナイト、マルテンサイトの組織と性質について述べ、鉄鋼の強化の方向を示してこの本の結論としている。

要するに、鋼のマルテンサイトについてこれだけまとめられた本は他に無いように思う。また、我々は日頃ロシア語になじまないで、ソ連グループの研究状況の情報に疎いことが多い。本書はこれを埋めてくれるよい本でもある。特にマルテンサイトの結晶学、正方晶性、微細構造、焼もどし時の変化などについてはソ連特有の発想があり、非常に有用で勉強できる本である。

この種の本は専門外の人が訳するとかえつてわかりにくいことがある。本書の訳者である江南君はマルテンサイト変態を専門とする学者で、うまく訳してくれている。

一読をおすすめする次第である。（田村今男）

A 5判・368 ページ・定価 5,500 円

昭和 58 年 6 月 30 日

(株)アグネ技術センター発行