

鉄鋼標準試料委員会ニュース

I 最近入庫試料

- JSS 102-4 製鋼用鉄 ¥ 8,000 (150 g 入)
- 〃 111-10 鋳物用鉄 ¥ 8,000 (〃)
- 〃 153-8 低合金鋼 ¥ 8,500 (〃)
- 〃 652-9 SUS 316 ¥ 10,500 (〃)
- 〃 801-4 インド赤鉄鉱 ¥ 8,500 (100 g 入)
- 〃 850-4 マルコナベレット ¥ 8,500 (〃)
- 〃 260~265 鋼中硫化物 各 ¥ 40,000
(各18mmφ×60mmφ) 新製品

II 技術解説

鋼中硫化物抽出分離定量用標準試料について

1. まえがき

鋼中の介在物ならびに析出物の抽出分離定量は、鉄鋼材料の冶金学的ならびに材料力学的な研究や品質管理などの重要な手段である。鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会(主査:成田貴一)においては、かねてより鋼中の炭化物、窒化物ならびに硫化物の抽出分離定量法に関する一連の共同研究を重ね、それらの方法を確立するとともに鉄鋼分析部会推奨法として制定し^{1)~3)}、その活用を図ってきた。

これら介在物や析出物の抽出分離定量法が実用化され普及されるにしたがつて、定量法の精度の向上や誤差管理のために標準試料が必要となつてきた。そこで同分科会では共同研究活動の一環として、昭和55年にはまず鋼中の炭化物を対象としてその抽出分離定量用標準試料を調製し⁴⁾、鉄鋼標準試料委員会を通じて広く頒布した。それに引き続きさらに硫化物抽出分離定量用標準試料の提供をはかるため、素材の調製と標準値決定に関して詳細な共同実験を行つた結果、試料の種類に若干の制約はあるが、鋼中硫化物抽出分離定量用の標準試料として十分実用に供し得る試料を製造することができたので⁵⁾、これを日本鉄鋼標準試料(JSS)として頒布するこ

とにした。

2. 試料の種類

製造した標準試料は MnS を析出させた Fe-Mn-S 系合金、TiS および Zr₃S₄ を析出させた Fe-Mn-X-S 系合金(X:Ti, Zr)、CaS を析出させた Ca 処理鋼および CaS を析出させた Ce 添加鋼である。試料は6種類であり、いずれも定電位電解抽出用で、その形状は丸棒(約18mm×約60mm)である。試料の成分組成を表1に示す。

3. 製造方法

Fe-Mn-S および Fe-Mn-X-S 系合金は、高周波誘導真空融解炉で溶製した100kgまたは50kg丸形鋳塊のMiddle部またはBottom部に相当する位置から塊状の試片を採取した。Ca 処理鋼は電弧炉で溶製した15t鋳塊の圧延材で、成分元素の偏析が最も少ないと考えられるもとの鋳塊のMiddle部の柱状晶帯に相当する位置より板状試片を採取した。またCe添加鋼は、高周波誘導融解炉で溶製した300kg丸型鋳塊のMiddle部に相当する位置から塊状試片を採取した。

これらの試片を所定の形状に鍛伸して標準試料用の素材とし、さらにこれらの素材から試料を切出して採取し、18mmφ×約60mmの丸棒に仕上げた。

4. 硫化物の存在形態

試料中に存在する硫化物の種類、形状、大きさ、分布ならびに析出状態の一例を表2および写真1に示す。

5. 抽出分離定量法

抽出分離法としては、定電位電解による鋼中硫化物の抽出分離定量法(鉄鋼分析部会推奨法³⁾)を適用することにし、まずそれぞれの試料について硫化物を定量的に抽出し得る電解電位範囲を調べた。その結果にもとづいて、後述のように硫化物の偏析調査ならびに硫化物構成元素含有率の標準値の決定を行つた。

6. 標準試料素材の選定基準

所定の寸法(20~35mmφ)に鍛造して作つた素材の各位置について成分元素の偏析を調べ、さらに18mm×約60mmに切削加工してつくつた丸棒試料について、試料間および試料内部における硫化物の偏析を調べた。

成分元素の偏析は、その定量法の室内許容差の範囲

1) 成田貴一:鉄と鋼, 66 (1980), p. 2119
 2) 日本鉄鋼協会編:日本鉄鋼業における分析技術 (1982), p. 425
 3) 鉄鋼分析部会 資料 No. 808 (1984)
 4) 成田貴一:鉄と鋼, 67 (1981), p. 2603
 5) この試料は日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析分科会での昭和54年10月より約4年間にわたる共同研究の成果として製造されたものである。

表1 試料の化学成分組成(%)

(%)

| 鋼種 | JSS No. | 対象硫化物 | 元素 | C | Si | Mn | S | Ti | Zr | Ca | Ce | Nb | Al | N | O |
|------------|---------|--------------------------------|----|-------|-------|------|--------|--------|------|--------|-------|-------|--------------|--------|--------|
| Fe-Mn-S | 260-1 | MnS | | 0.002 | 0.003 | 0.49 | 0.0050 | — | — | — | — | — | — | — | 0.0066 |
| | 261-1 | | | 0.002 | 0.002 | 0.50 | 0.024 | — | — | — | — | — | — | — | 0.0069 |
| Fe-Mn-Ti-S | 262-1 | TiS | | 0.003 | 0.004 | 0.66 | 0.050 | 0.15 | — | — | — | — | Sol 0.038 | 0.0015 | 0.0020 |
| Fe-Mn-Zr-S | 263-1 | Zr ₃ S ₄ | | 0.003 | 0.005 | 0.59 | 0.050 | — | 0.10 | — | — | — | 0.003 | 0.0030 | 0.0031 |
| Ca 処理鋼 | 264-1 | CaS | | 0.07 | 0.31 | 1.29 | 0.0017 | 0.0008 | — | 0.0034 | — | 0.035 | 0.027 | 0.0034 | 0.0038 |
| Ce 添加鋼 | 265-1 | CeS, MnS | | 0.31 | 0.32 | 0.52 | 0.018 | — | — | — | 0.022 | — | 0.060 | 0.0062 | 0.0027 |

表 2 試料中の主な硫化物

| 鋼種 | 対象硫化物 | 試料中の介在物の種類, 大きさ, 形状など |
|------------|--------------------------------|--|
| Fe-Mn-S | MnS | ほとんどが球状 (0.2~7 μ m) の立方晶 MnS であり, このほかに紡錘状および棒状のものも存在する. 棒状のものには先端が球状になっているものも多く, この部分には Si および O が多く存在する. 試料中の Mn 量が一定で S 量が増加すれば MnS が粗大化する傾向がある. |
| Fe-Mn-Ti-S | TiS | ほとんどが球状 (0.05~5 μ m) の立方晶 TiS であり, そのほかに紡錘状の立方晶 MnS が存在する. またわずかに角状の立方晶 TiN も認められる. |
| Fe-Mn-Zr-S | Zr ₃ S ₄ | ほとんどが球状 (0.05~3 μ m) の立方晶 Zr ₃ S ₄ であり, わずかに棒状の立方晶 MnS も存在する. またわずかに角状の ZrN も認められる. |
| Ca 処理鋼 | CaS | ほとんどがほほ球状 (10~50 μ m) ほとんどが 15~35 μ m) の CaS および Al ₂ O ₃ -CaO または CaS および Al ₂ O ₃ よりなる複相の介在物であり, CaS は外側に存在するものが多い. そのほかに圧延方向に並んだ粒状の (2~10 μ m) Al ₂ O ₃ 系酸化物も存在する. |
| Ce 添加鋼 | CeS, MnS | ほとんどが粒状 (2~50 μ m) ほとんど 2~10 μ m) の CeS, Ce ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ などと共存する複相の介在物であり, CeS は外側に析出しているものが多い. なかには Al ₂ O ₃ , Ce ₂ O ₃ などと結晶状に析出したものも存在する. このほかに圧延方向に伸びた MnS, さらに粒状の Al ₂ O ₃ および MgO · Al ₂ O ₃ など存在する. |

表 3 標準値及び抽出分離定量法

| 鋼種 | JSS No. | 化合物型硫黄 | 標準値 (%) | $\sigma_{\bar{x}}$ | CV (%) | 抽出分離法* |
|------------|---------|-------------------------------------|---------|--------------------|--------|---------------------------------------|
| Fe-Mn-S | 260-1 | S (MnS) | 0.0046 | 0.00011 | 2.4 | 10% AA-Methanol (-200 mVvs S.C.E.) |
| | 261-1 | | 0.023 | 0.0003 | 1.3 | 10% AA-Methanol (-200 mVvs S.C.E.) |
| Fe-Mn-Ti-S | 262-1 | S (TiS) | 0.049 | 0.0023 | 4.7 | 10% AA-Methanol (-100 mVvs S.C.E.) |
| Fe-Mn-Zr-S | 263-1 | S (Zr ₃ S ₄) | 0.050 | 0.0022 | 4.4 | 10% AA-Methanol (-100 mVvs S.C.E.) |
| Ca 処理鋼 | 264-1 | S (CaS) | 0.0016 | 0.00024 | 15.0 | 4% MS-Methanol (-150 mVvs S.C.E.) |
| Ce 添加鋼 | 265-1 | S (CeS, MnS) | 0.018 | 0.0006 | 3.3 | 4% MS-Methanol (-200 mVvs S.C.E.) |

* 10% AA-Methanol: 10% (v/v) アセチル・アセトン-1% (w/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

4% MS-Methanol: 4% (v/v) サリチル酸メチル-1% (w/v) サリチル酸-1% (w/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

残渣中の化合物型硫黄定量法

- 燃焼-赤外線吸収分析法
- 燃焼-中和滴定法
- 燃焼-よう素酸カリウム滴定法

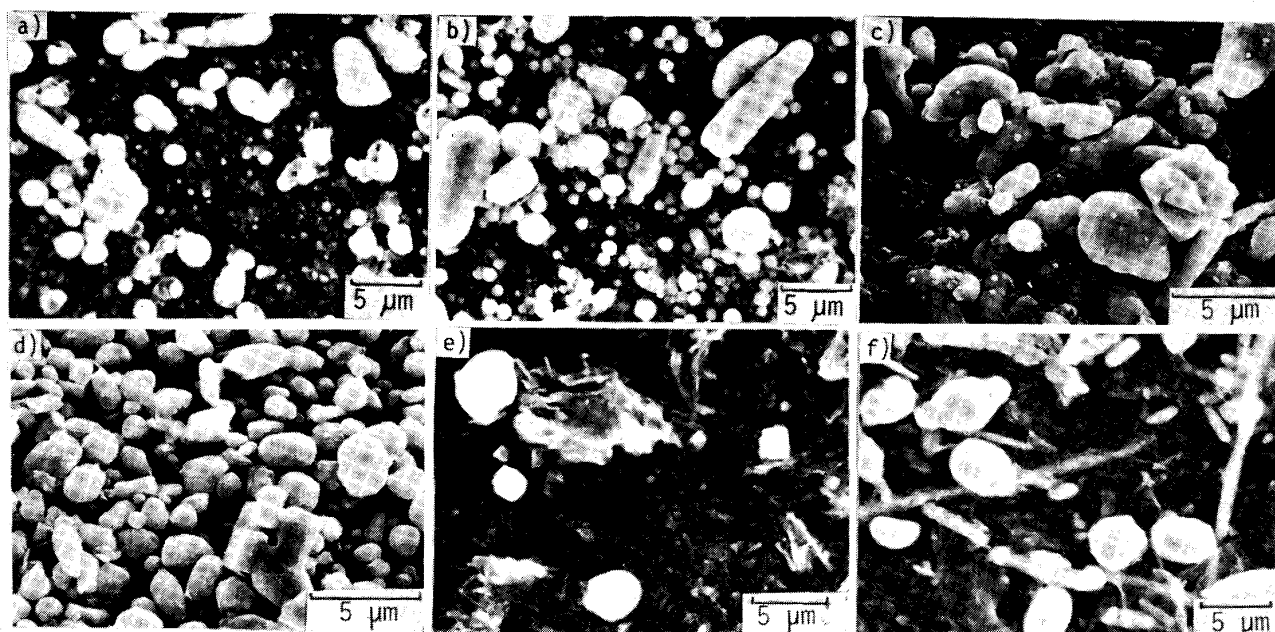
a) JSS 260-1 (MnS)
d) JSS 263-1 (Zr₃S₄)b) JSS 261-1 (MnS)
e) JSS 264-1 (CaS)c) JSS 262-1 (TiS)
f) JSS 265-1 (CeS, MnS)

写真 1 試料中硫化物の電子顕微鏡による観察結果の一例

($\bar{X} \pm 2.77\sigma_w$)であれば偏析はないものとし、硫化物の偏析は抽出した残渣中から硫化物を構成する硫黄を定量し、その結果を分散分析によつて調べ、試料間および試料内部(表面より深さ8mmまで)における有意差の有無から偏析を判定した。

このような検討の結果にもとづいて、成分元素ならびに硫化物の偏析が認められないものを標準試料用素材として選定した。

7. 標準値の決定

各試料中における硫化物構成硫黄含有率の標準値は、上記6の方法によつて選定した試料を用い、分科会参加各社の共同実験によつて決定した。すなわち表3に記載した抽出分離定量法によつて、くりかえし2回の実験を行い、得られた各所の定量値を細則7(標準値の決定方法)にしたがつて処理し、同表に示した標準値を決定し

た。

8. 使用上の注意事項

これらの試料は、いずれも定電位電解法による硫化物の抽出分離定量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) 抽出成分(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必要がある。

(2) 標準値は表3に示した抽出分離定量法を適用する場合に限られ、そのほかの抽出分離定量法を適用した場合には、同じ値が得られないことがある。

(3) これらの試料はいずれも直径が10mm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となるので、直径10mm以下では定量値を保証できない。

図書案内

改 訂

条 鋼 マ ニ ュ ア ル — 形 鋼 編 —

日本鉄鋼協会共同研究会条鋼部会編

B5判 170頁 定価 会員 2,500円 非会員 3,500円 (いずれも送料別)

条鋼マニュアル(形鋼編)は、形鋼製造に従事する方をはじめ、販売にたずさわる方、購買される方、あるいはファブリケーターの方など、広く形鋼に関連する方々に、圧延形鋼を理解していただくことを目的としてわかりやすく編集されております。初版を昭和47年発行し、広く利用されてまいりましたが、その後石油危機を転機として、諸情勢が大きく変わり、ここに改訂版を発行いたしました。

(内 容)

- | | | |
|------------------|-------------------|----------------------|
| 1. 鉄鋼製造の概要 | 3.11 その他の形鋼 | 5.2 形状・外観の品質と管理 |
| 1.1 製鋼設備と製鋼作業 | 3.12 形鋼の2次加工品 | 5.3 材質検査 |
| 1.2 鋼片製造法 | 3.13 特殊用途に用いられる鋼 | 5.4 形鋼の規格 |
| 2. 鉄鋼の諸特性 | 4. 形鋼の製造工程ならびに設備 | 5.5 形鋼の溶接性 |
| 2.1 普通鋼の性質 | 4.1 製造工程概要 | 5.6 H形鋼の施工法 |
| 2.2 鉄鋼中の合金元素 | 4.2 素材 | 5.7 鋼矢板の施工性 |
| 3. 形鋼製品の種類と用途 | 4.3 加熱設備 | 5.8 耐候・耐食性 |
| 3.1 H形鋼 | 4.4 圧延設備 | 5.9 高温および低温特性 |
| 3.2 等辺山形鋼 | 4.5 切断作業 | 5.10 表面処理性—メッキ性— |
| 3.3 不等辺山形鋼 | 4.6 冷却設備 | 6. 取引方式および取引の場合の注意事項 |
| 3.4 不等辺不等厚山形鋼 | 4.7 精整設備 | 6.1 国内取引 |
| 3.5 溝形鋼 | 4.8 検査 | 6.2 輸出取引 |
| 3.6 レールおよびレール付属品 | 4.9 表示・結束 | 7. 用語の解説 |
| 3.7 I形鋼 | 4.10 出荷 | 8. 統計資料 |
| 3.8 T形鋼 | 5. 形鋼の品質水準およびその管理 | |
| 3.9 鋼矢板 | 5.1 概要 | |
| 3.10 球平形鋼 | | |

申込方法 次のいずれかの方法でご送金願います。

・現金書留 ・郵便振替(東京7-193番) ・銀行振込(第一勧業銀行・東京中央支店(普) No. 1167361)

問い合わせ先 〒100 東京都千代田区大手町1-9-4

経団連会館3階 日本鉄鋼協会庶務課 水野 電話(03)279-6021