



鋼中硫化物の抽出分離定量用標準試料の調製

成 田 貴 一*

Preparation of Certified Reference Materials for Isolation and Determination of Sulphides

Kiichi NARITA

1. 結 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 年発足以来、鋼の諸性質におよぼす介在物 (酸化物、硫化物) および析出物 (炭化物、窒化物) の影響を把握する一つの手段として、これら化合物の抽出分離定量法の標準化ならびに体系化を図る目的をもつて一連の共同研究を重ねてきた。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”としてよう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鉄鋼分析部会推奨法”を決定し²⁾、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³⁾。

ところが鋼中の炭化物の抽出に際しては、当時の鉄鋼分析部会推奨法を用いても析出の初期段階の炭化物は非常に微細であり、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一つとして残されていた。

その後、非水溶媒電気化学のいちじるしい進歩により、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-メタノール) 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-メタノール) 溶液などを用いるいわゆる非水溶媒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。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鉄鋼分析部会推奨法の再検討を行うため、昭和 51 年 10 月より従来の方法に加え、10% AA-メタノールおよび 4% SSA-メタノール溶液を用いる電解法につ

いて詳細な共同実験を行い、昭和 55 年 5 月に推奨法を改訂している⁴⁾。また昭和 59 年には鋼中硫化物の抽出分離定量法を確立し⁵⁾、これを鉄鋼分析部会推奨法として制定し、その活用をはかり今日にいたっている。

一方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作る試みは実現するには至っていなかった。

他方、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一つである炭化物を対象とした標準試料の必要性が重視され、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。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行い、詳細な共同実験を重ね、世界でも初めての試みとして昭和 55 年には鋼中炭化物抽出分離定量用試料の作成を完遂し⁵⁾、これを日本鉄鋼標準試料として広く頒布した。さらにこれに引き続き、鋼中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の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^{†2)}、これを日本鉄鋼標準試料として頒布することにした。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

標準試料は MnS, TiS および Zr_3S_4 を析出させた Fe-Mn-S および Fe-Mn-X-S 系 (X=Ti, Zr) 合金, CaS および CeS が析出している耐候性用鋼および Ce

† この分科会は、昭和 60 年 3 月に、鉄鋼分析部会の組織改革に伴って鋼中非金属介在物分析小委員会と名称を変更したが、本報は、名称変更前の研究成果に関するものであるため分科会と記した。

†2) この試料は昭和 54 年 10 月より約 4 年半にわたる分科会での共同研究の成果として製造されたものである。

昭和 60 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1985)

* 本会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分科会主査 (株)神戸製鋼所技術開発本部 工博 (Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

表 1 硫化物抽出分離定量用標準試料の化学成分組成

(%)

鋼種	JSS No.	元素 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	—	—	—	0.0030	0.0031	
Ca 処理鋼	264-1	CaS	0.07	0.31	1.29	0.0017	0.008	—	0.0034	—	0.035	0.027	0.0034	
Ce 添加鋼	265-1	CeS, MnS	0.31	0.32	0.52	0.018	—	—	—	0.022	—	0.060	0.0062	

添加炭素鋼であり、これらの一般化学成分組成を表1に示す。これらの試料は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。

3. 試料の調製方法および実験方法

3.1 試料の調製方法

介在物を対象とした標準試料では、その素材となる鋼塊または鋼材における成分元素および介在物の偏析がきわめて小さいことが前提条件となる。したがって試料素材の調製や調達、試料採取位置の選定に際しては、この条件が満足される手段をとる必要がある。

そこで次のようにして試料素材を調製した。Fe-Mn-S系合金は100kVAの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Cとともに融解し、脱ガスしてOとNを除き、硫化鉄を加えてS量を調整したのちAlで脱酸し、またFe-Mn-X-S系合金は同様にして少量のAlで脱酸したのち所定量の合金元素(Ti, Zr)を加え、このようにして溶製した溶湯を丸型鑄型に鑄込んで50または90kgの鑄塊とした。この鑄塊の中間部または底部に相当する位置から塊状の試片を採取した。

耐候性用鋼は電弧炉で溶製した15t鑄塊の圧延材で成分元素の偏析がもつとも小さいと考えられるもとの鑄塊の中間部の柱状晶帯に相当する位置から塊状試料を採取した。

Ce添加炭素鋼は500kVAの高周波誘導融解炉を用いて中炭素鋼を融解し、溶湯の表面を80%CaO-20%CaF₂系フラックスで覆い、溶湯中のOをできるだけ除去するとともにS量を調整したのち、さらにAlで脱酸し、溶湯表面のフラックスを除いて所定量の金属Ceを添加し、ただちに丸型鑄塊に鑄込んで300kgの鑄塊とした。この鑄塊の中間部に相当する位置から塊状の試片を採取した。

これらの試片はいずれも約30mmの丸棒に鍛伸して標準試料用の素材とした。標準試料の調製に先だち、

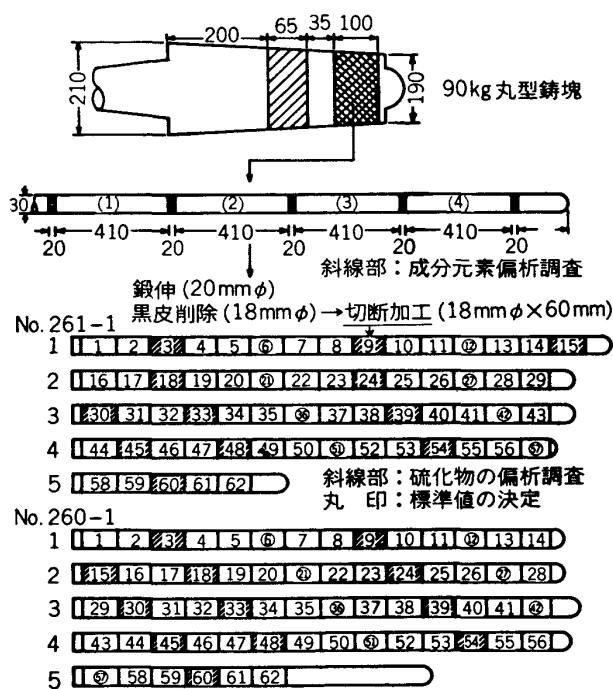


図 1 JSS 260-1, 261-1 (Fe-Mn-S系合金)の調製方法および試料採取位置

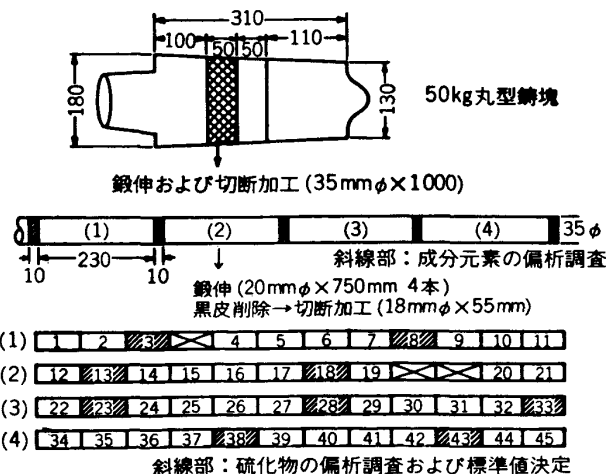


図 2 JSS 262-1 (Fe-Mn-Ti-S系合金)の調製方法および試料採取位置

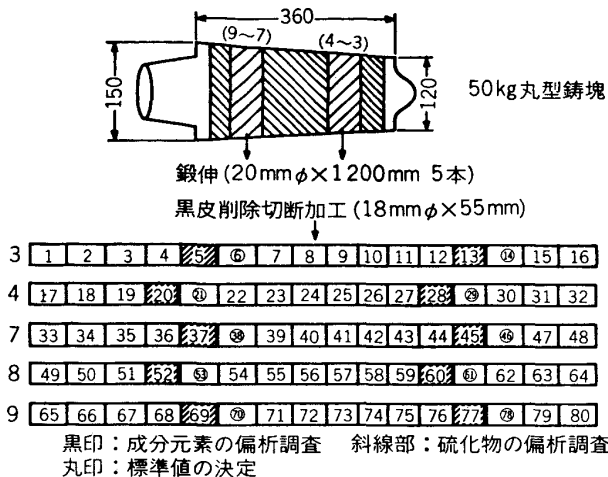


図 3 JSS 263-1 (Fe-Mn-Zr-S 系合金) の調製方法および試料採取位置

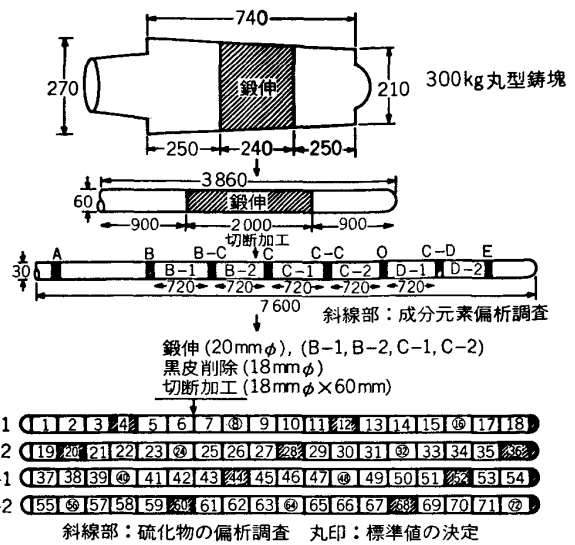


図 5 JSS 265-1 (Ce 添加, 炭素鋼) の調製方法および試料採取位置

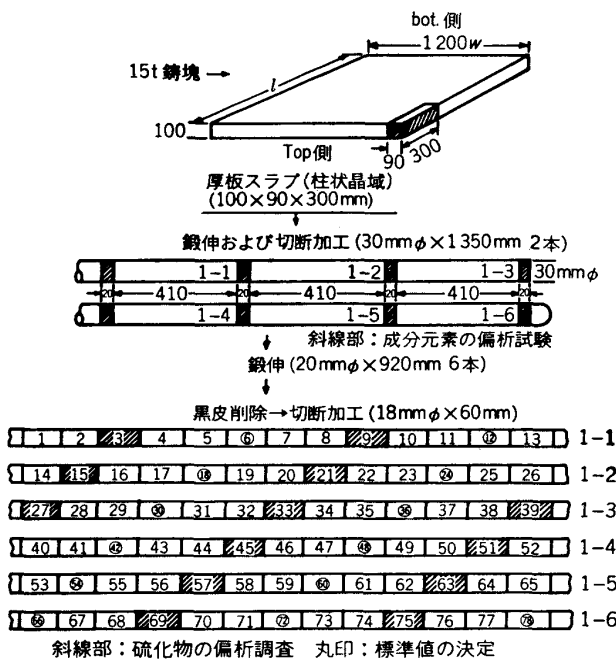


図 4 JSS 264-1 (Ca 処理鋼, 耐候性用鋼) の調製方法および試料採取位置

素材は図 1~5 に示した要領にしたがつて鍛伸および切断加工し, 硫化物の観察・同定, 成分元素および硫化物の偏析調査ならびに硫化物含有量の標準値決定のための試料を採取した。なお硫化物の抽出分離定量は電解抽出法を対象とし, 試料形状は丸棒 (18mm × 約 60mm) とした。

3.2 実験方法

硫化物抽出分離定量用標準試料としての妥当性の評価と標準試料採取位置の決定は次のようにして行つた。すなわち上記のようにして調製した試料について, (1) 硫化物の形, 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電子線回折, EPMA, 抽出残さの X線回折によつてその結晶構造を決定し, 次に (2) 試

料中の成分元素を定量して, その偏析を調べ, さらに (3) 分析法の許容誤差範囲内で成分元素の偏析が認められない部分について, 表 2 に示した鋼中硫化物の抽出分離定量法 (推奨法)⁶⁾, すなわち 10%AA-メタノールおよび 4%MS-メタノール溶液を用いる定電位電解抽出法によつて硫化物を構成する S を定量し, その偏析を調べて標準値決定分析用の試料および標準試料の採取位置を決めた。

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, その定量法の許容誤差の範囲, すなわち定量値が定量法の室内標準偏差 (σ_w)⁷⁾ の 2.77 倍の範囲内 ($\bar{X} \pm 2.77\sigma_w$) であれば偏析はないものとした。硫化物の偏析については, 電解法によつて抽出した残さ中より硫化物を構成する S を定量し, その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⁸⁾。

このようにして標準試料を採取し得る素材の部位を決めたのち, それらの部分に相当する試料を用いて標準値の決定を行つた。すなわち, 表 2 に示した抽出分離定量法⁶⁾によつて共同分析を行い, 硫化物量すなわち硫化物を構成する S 含有率を求め, 標準値を決めた。

4. 実験結果

4.1 試料中の硫化物およびその他の化合物

試料中に認められる硫化物の種類, 大きさ, 分析・析出状態を調べた結果を表 3 に, またこれら硫化物の代表的な電子顕微鏡像の 1 例を写真 1 に示す。これより明らかのように硫化物は MnS, TiS, Zr₃S₄, CaS および

¹⁾ 二元配置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。

表 2 鋼中硫化物の抽出分離定量法 (推奨法)⁶⁾

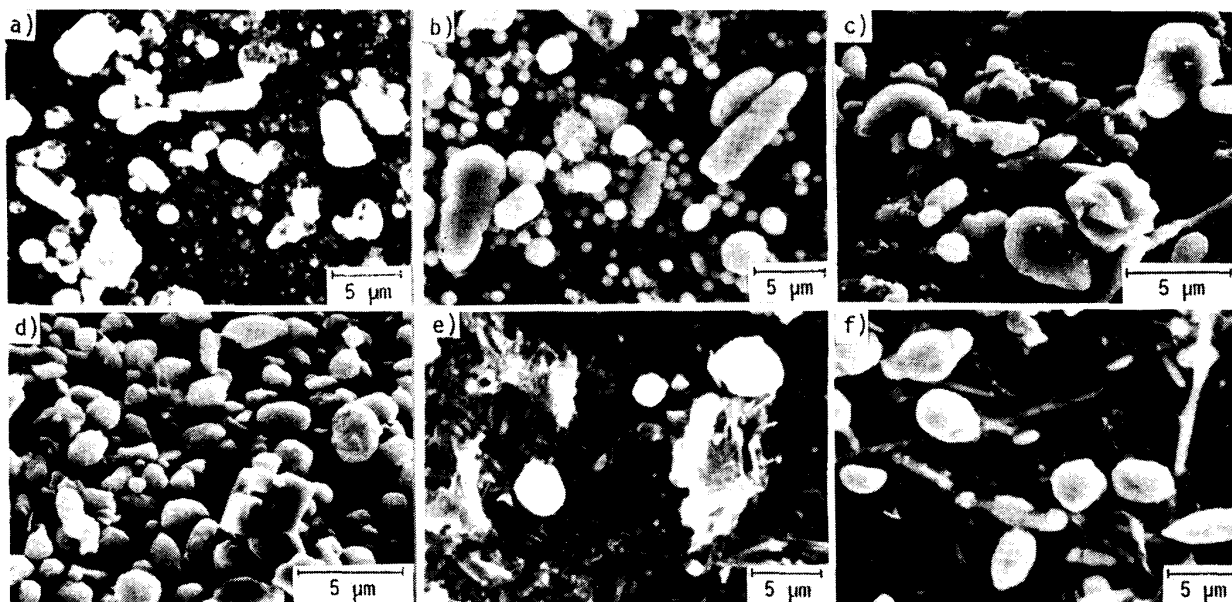
硫化物	抽出分離法	化合物S定量法
MnS* TiS Zr ₃ S ₄	● 10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウム・クロライド-メチルアルコール溶液定電位電解法 ● 4%サリチル酸メチル-1%テトラメチルアンモニウム・クロライド-1%サリチル酸-メチルアルコール溶液定電位電解法	● 燃焼-赤外線吸収法 ● 燃焼-中和滴定法
FeS CaS* RE ₂ S ₃ *	● 4%サリチル酸メチル-1%テトラメチルアンモニウム・クロライド-1%サリチル酸-メチルアルコール溶液定電位電解法	● 燃焼-よう素酸カリウム滴定法

* 化合物S定量法として発生法(塩酸添加, 硫化水素発生-メチレンブルー-吸光度法)も適用できる。

備考1 試料採取量: 約1g, 電解温度: 15~20°C, 電解液量: 約400ml

表 3 標準試料中の主な硫化物

鋼種	JSS No.	対象とした硫化物	試料中の介在物の種類, 大きさ, 形状など
Fe-Mn-S	260-1 261-1	MnS	ほとんどが球状(0.2~7μm)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	262-1	TiS	ほとんどが球状(0.05~5μm)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	263-1	Zr ₃ S ₄	ほとんどが球状(0.05~3μm)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	264-1	CaS	ほとんどがほぼ球状(10~50μm)ほとんどが 15~35μm)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(2~10μm) Al ₂ O ₃ 系酸化物も存在する。
Ce 添加鋼	265-1	CeS MnS	ほとんどが粒状(2~50μm)ほとんどが2~10μm)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 などと共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 わずかに MgO·Al ₂ O ₃ など存在する。



a) JSS 260-1, b) JSS 261-1, c) JSS 262-1
d) JSS 263-1, e) JSS 264-1, f) JSS-265-1

写真 1 標準試料中の硫化物の電子顕微鏡による観察結果の一例

CeS であり, 一応当初の目標どおりの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 による脱酸に起因してわずかではあるが Al₂O₃ が存在し, また合金成分として Ti および Zr を含む試料中には TiN や ZrN が存在している。

4.2 成分元素および硫化物の偏析

試料中における成分元素の偏析を調べた結果によれば, いずれの試料についても各元素の定量法の許容誤差範囲内で偏析は認められなかった。

硫化物の抽出分離定量には前掲表 2 に示した方法を適

表 4 JSS 260-1 (Fe-Mn-S 系合金) 中の $S_{(MnS)}$ の偏析試験結果
* 試料番号, *1 分析回数, *2 試料径, *3 定量元素 (%)

			3	9	15	18	24	30	33	39	45	48	54	60	\bar{x}	
$S_{(MnS)}$	18 mmφ	1	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004 ₀
		2	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	
	15 mmφ	1	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004 ₂
		2	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	
	13 mmφ	1	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004 ₁
2		0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004		
10 mmφ	1	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004 ₂	
	2	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004		
\bar{x}			0.004 ₃	0.004 ₃	0.004 ₁	0.004 ₀	0.004 ₀	0.004 ₃	0.004 ₁	0.004 ₃	0.004 ₀	0.004 ₀	0.004 ₁	0.004 ₃		

\bar{X} (平均値) = 0.004₁, % , $\hat{\sigma}$ (標準偏差) = 0.0003₉

表 5 JSS 261-1 (Fe-Mn-S 系合金) 中の $S_{(MnS)}$ の偏析試験結果
* 試料番号, *1 分析回数, *2 試料径, *3 定量元素 (%)

			3	9	15	18	24	30	33	39	45	48	54	60	\bar{x}	
$S_{(MnS)}$	18 mmφ	1	0.024	0.022	0.025	0.024	0.023	0.024	0.025	0.025	0.025	0.025	0.023	0.023	0.022	0.023 ₆
		2	0.023	0.024	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	
	15 mmφ	1	0.023	0.024	0.023	0.022	0.023	0.024	0.023	0.023	0.023	0.024	0.024	0.023	0.023	0.022 ₉
		2	0.023	0.022	0.022	0.024	0.023	0.022	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.022	0.024	
	13 mmφ	1	0.023	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.023	0.023	0.023	0.022	0.023	0.023	0.022 ₇
2		0.023	0.024	0.024	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.022	0.023	0.024	0.022	0.023		
10 mmφ	1	0.023	0.023	0.022	0.021	0.021	0.022	0.022	0.021	0.024	0.023	0.023	0.022	0.022	0.022 ₆	
	2	0.024	0.023	0.025	0.023	0.023	0.023	0.022	0.023	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022		
\bar{x}			0.023 ₃	0.023 ₀	0.023 ₃	0.022 ₈	0.022 ₈	0.022 ₉	0.023 ₁	0.023 ₄	0.023 ₃	0.023 ₁	0.022 ₅	0.022 ₉		

表 6 JSS 261-1 (Fe-Mn-S 系合金) 中の $S_{(MnS)}$ 偏析試験結果 (再分析)
* 試料番号, *1 分析回数, *2 試料径, *3 定量元素 (%)

			⑥	9	⑬	15	⑳	24	㉑	30	㉓	39	㉔	45	㉕	54	㉖	60	\bar{x}		
$S_{(MnS)}$	17 mmφ	1	0.023	—	0.022	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	0.023 ₁	
		2	0.023	—	0.023	—	0.024	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.024	—	
	16 mmφ	1	0.023	—	0.024	—	0.022	—	0.023	—	0.024	—	0.023	—	0.023	—	0.024	—	0.024	—	0.023 ₂
		2	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.024	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	
	15 mmφ	1	—	0.024	—	0.023	—	0.023	—	0.024	—	0.023	—	0.024	—	0.023	—	0.023	—	0.023	0.022 ₉
2		—	0.022	—	0.022	—	0.023	—	0.022	—	0.023	—	0.023	—	0.022	—	0.022	—	0.024		
13 mmφ	1	—	0.022	—	0.022	—	0.022	—	0.022	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	—	0.023	0.022 ₈	
	2	—	0.024	—	0.024	—	0.023	—	0.024	—	0.022	—	0.022	—	0.023	—	0.022	—	0.023		
10 mmφ	1	—	0.023	—	0.022	—	0.021	—	0.022	—	0.024	—	0.023	—	0.022	—	0.022	—	0.028	0.022 ₆	
	2	—	0.023	—	0.025	—	0.023	—	0.022	—	0.023	—	0.023	—	0.022	—	0.022	—	0.022		
\bar{x}			0.022 ₈	0.022 ₉	0.022 ₇	0.022 ₈	0.023 ₂	0.023 ₀	0.022 ₆	0.023 ₂	0.023 ₀	0.022 ₆	0.023 ₂	0.023 ₀	0.022 ₆	0.023 ₂	0.023 ₂	0.023 ₂	0.023 ₂		

\bar{X} (平均値) = 0.022₉, $\hat{\sigma}$ (標準偏差) = 0.0007₂, ○印 標準値を決定した試料 (各分析所)

用し, 各合金種の試料間および試料内部 (表面層から 8 mm の深さ範囲) における硫化物の偏析を調べた. それらの結果を示すと表 4~10 のとおりであり, Fe-Mn-S 系試料 (JSS 261-1) を除けば, 各合金種とも試料間および試料内部における硫化物すなわち硫化物を構成する S 量にはほとんど差はなく, 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偏析はないものとみなすことができる. ところが表 5 に示したように試料

JSS 261-1 では試料間には差がないが, 試料表面層 (18 mmφ) と内部 (15 mmφ~10 mmφ) における硫化物を構成する S 量は, それぞれ 0.0236% および 0.0229~0.0226% であり, かなりの差が認められ, 検定結果によれば定量値に高度の有意差が認められる. しかしながら表面層 (18 mmφ) の定量値を除いて検定すれば定量値に高度な有意差は認められなくなるので, さらに各分析所で標準値決定に用いた試料について, 表面より深さ

表 7 JSS 262-1 (Fe-Mn-Ti-S 系合金) 中の S_(TiS) の偏析試験結果

* 試料番号, *1 分析回数, *2 試料径, *3 定量元素(%)

		*3	*2	*1	3	8	13	18	23	28	33	38	43	\bar{x}
S _(TiS)	18 mmφ	1	2	0.049 0.049	0.050 0.049	0.051 0.049	0.046 0.050	0.048 0.046	0.049 0.048	0.050 0.049	0.051 0.048	0.046 0.047	0.048 ₆	
	16 mmφ	1	2	0.050 0.050	0.049 0.049	0.050 0.049	0.049 0.050	0.049 0.050	0.048 0.050	0.048 0.050	0.048 0.051	0.048 0.050	0.049 ₃	
	14 mmφ	1	2	0.050 0.050	0.049 0.050	0.049 0.050	0.049 0.050	0.048 0.049	0.049 0.049	0.050 0.049	0.050 0.049	0.050 0.048	0.049 ₃	
	10 mmφ	1	2	0.050 0.050	0.050 0.049	0.050 0.048	0.049 0.048	0.050 0.049	0.050 0.049	0.050 0.049	0.049 0.049	0.050 0.048	0.049 0.048	0.049 ₂
	\bar{x}			0.049 ₈	0.049 ₄	0.049 ₅	0.048 ₉	0.048 ₆	0.049 ₀	0.049 ₃	0.049 ₅	0.048 ₃		

\bar{X} (平均値) = 0.049₁, $\hat{\sigma}$ (標準偏差) = 0.0010₆

表 8 JSS 263-1 (Fe-Mn-Zr-S 系合金) 中の S_(Zr₃S₄) の偏析試験結果

* 試料記号 *1 分析回数 *2 試料径 *3 定量元素(%)

		*3	*2	*1	5	13	20	28	37	45	52	60	69	77	\bar{x}
S _(Zr₃S₄)	18 mmφ	1	2	0.051 0.049	0.050 0.050	0.052 0.052	0.050 0.049	0.052 0.049	0.049 0.051	0.050 0.051	0.049 0.051	0.051 0.052	0.051 0.051	0.051 ₅	
	16 mmφ	1	2	0.051 0.052	0.050 0.050	0.049 0.049	0.050 0.051	0.049 0.051	0.050 0.050	0.049 0.048	0.051 0.050	0.051 0.050	0.051 0.051	0.050 ₁	
	13 mmφ	1	2	0.050 0.048	0.049 0.049	0.049 0.051	0.048 0.052	0.048 0.050	0.052 0.052	0.051 0.049	0.052 0.049	0.052 0.050	0.049 0.048	0.049 ₉	
	10 mmφ	1	2	0.050 0.049	0.049 0.053	0.050 0.053	0.050 0.051	0.050 0.050	0.051 0.052	0.052 0.052	0.051 0.051	0.053 0.050	0.051 0.050	0.050 ₉	
	\bar{x}			0.050 ₀	0.050 ₀	0.050 ₆	0.50 ₁	0.049 ₉	0.050 ₉	0.050 ₃	0.050 ₅	0.051 ₁	0.050 ₁		

\bar{X} (平均値) = 0.050₄, $\hat{\sigma}$ (標準偏差) = 0.0012₁

表 9 JSS 264-1 (Ca 処理鋼, 耐候性用鋼) 中の S_(CaS, MnS) の偏析試験結果

* 試料番号 *1 分析回数 *2 試料径 *3 定量元素(%)

		*3	*2	*1	3	9	15	21	27	33	39	45	51	57	63	69	75	\bar{x}	
S _(CaS, MnS)	18 mmφ	1	2	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 ₀	
	15 mmφ	1	2	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 ₀	
	13 mmφ	1	2	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.001 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 ₀	
	10 mmφ	1	2	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 ₀
	\bar{x}			0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.001 ₉	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	0.002 ₀	

\bar{X} (平均値) = 0.0019₉, $\hat{\sigma}$ (標準偏差) = 0.0001₀

0.5 mm および 1.0 mm の層における硫化物を構成する S 量を, 各分析所で調べたところ, 表 6 に示したように定量値に大きな差はなく, 有意差は認められなくなるので, この試料は 17 mmφ に切削加工して使用に供することにした。

4.3 標準値の決定

以上の検討結果にもとづいて決めた標準試料採取位置より採取した試料を用い, 表 2 に示した鋼中硫化物の抽出分離定量法によつて共同分析を行い標準値を決めた。すなわちくり返し 2 回の定量を行い, 各所における定量

値を標準試料委員会規程の細則 7 (標準値の決定方法) にしたがつて処理した。このようにして求めた各種試料中の硫化物量の標準値を硫化物を構成する S 量で示すと表 11 のとおりである。なお耐候性用鋼を除けば, いずれの試料においても硫化物の抽出精度はかなり高く, 変動係数 (C. V.) はいずれも 5% 以下であつた。なお耐候性用鋼では変動係数が 15% とかなり大きい, これはこの鋼中の硫化物が比較的少なく, 抽出残さ中の S の定量法の精度によるものであり, この程度の濃度域では標準試料として十分実用に供し得ると考えられる。

表10 JSS 265-1 (Ce 添加炭素鋼) 中の $S_{(CeS, MnS)}$ の偏析試験結果
* 試料番号 *1 分析回数 *2 試料径 *3 定量元素(%)

*3	*2	*1											\bar{x}
			4	12	20	28	36	44	52	60	68		
$S_{(CeS, MnS)}$	18 mmφ	1	0.019	0.016	0.016	0.018	0.016	0.016	0.017	0.018	0.018	0.018	0.017 ₃
		2	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.019	0.017	0.017	
	15 mmφ	1	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.016	0.018	0.018	0.017	0.017 ₀
		2	0.018	0.017	0.017	0.016	0.017	0.017	0.016	0.016	0.017	0.016	
	13 mmφ	1	0.017	0.016	0.016	0.016	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017 ₂
2		0.017	0.017	0.019	0.018	0.019	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017		
10 mmφ	1	0.016	0.017	0.018	0.018	0.017	0.018	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017 ₃	
	2	0.018	0.016	0.019	0.018	0.017	0.017	0.017	0.016	0.017	0.018		
\bar{x}			0.017 ₅	0.016 ₆	0.017 ₄	0.017 ₁	0.017 ₅	0.017 ₃	0.016 ₉	0.017 ₃	0.017 ₀		

\bar{X} (平均値) = 0.017₂, $\hat{\sigma}$ (標準偏差) = 0.0008₅

表11 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 (%)	$\sigma_{\bar{x}}$	C.V. (%)	抽出分離法*
Fe-Mn-S	260-1	$S_{(MnS)}$	0.0046	0.00011	2.4	10% AA-メタノール (-200 mV rs S.C.E.)
	261-1		0.023	0.0003	1.3	10% AA-メタノール (-200 mV rs S.C.E.)
Fe-Mn-Ti-S	262-1	$S_{(TiS)}$	0.049	0.0023	4.7	10% AA-メタノール (-100 mV rs S.C.E.)
Fe-Mn-Zr-S	263-1	$S_{(Zr_3S_4)}$	0.050	0.0022	4.4	10% AA-メタノール (-100 mV rs S.C.E.)
Ca 処理鋼	264-1	$S_{(CaS)}$	0.0016	0.00024	15.0	4% MS-メタノール (-150 mV rs S.C.E.)
Ce 添加鋼	265-1	$S_{(CeS)}$	0.018	0.0006	3.3	4% MS-メタノール (-200 mV rs S.C.E.)

* 10% AA-メタノール: 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-メタノール: 4% (v/v) サリチル酸メチル-1% (w/v) サリチル酸-1% (w/v) テトラアンモニウム・クロライド-メチルアルコール

残さ中の化合物型 S 定量方法 { 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

付表 標準試料の採取位置番号および調製本数

鋼種	JSS No.	標準試料の採取位置番号	合計本数
Fe-Mn-S	260-1	1. 2. 4. 5. 7. 8. 10. 11. 13. 14. 16. 17. 19. 20. 22. 23. 25. 26. 28. 29. 31. 32. 34. 35. 37. 38. 40. 41. 43. 44. 46. 47. 49. 50. 52. 53. 55. 56. 58. 59. 61. 62	42
	261-1	1. 2. 4. 5. 7. 8. 10. 11. 13. 14. 17. 19. 20. 22. 23. 25. 26. 28. 29. 31. 32. 34 35. 37. 38. 40. 41. 43. 44. 46. 47. 49. 50. 52. 53. 55. 56. 58. 59. 61. 62	41
Fe-Mn-Ti-S	262-1	1. 2. 4. 5. 6. 7. 9. 10. 11. 12. 14. 15. 16. 17. 19. 20. 21. 22. 24. 25. 26 27. 29. 30. 31. 32. 34. 35. 36. 37. 39. 40. 41. 42. 44. 45	36
Fe-Mn-Zr-S	263-1	1. 2. 3. 4. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 15. 16. 17. 18. 19. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 47. 48. 49. 50. 51. 54. 55. 56. 57. 58 59. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 79. 80.	60
Ca 処理鋼	264-1	1. 2. 4. 5. 7. 10. 11. 13. 14. 16. 17. 19. 20. 22. 23. 25. 26. 28. 29. 31. 32. 34. 35 37. 38. 40. 41. 43. 44. 46. 47. 49. 50. 52. 53. 55. 56. 58. 59. 61. 62. 64. 65. 67. 70. 71 73. 74. 76. 77	50
Ce 添加鋼	265-1	1. 2. 3. 5. 6. 7. 9. 10. 11. 13. 14. 15. 17. 18. 19. 21. 22. 23. 25. 26. 27. 29. 31. 33. 34. 37. 38. 39. 41. 42. 43. 45. 46. 47. 49. 50. 51. 53. 54. 55. 57. 58. 59. 61. 62. 63. 65. 66. 67. 69. 70. 71.	53

5. 結 言

鋼中非金属介在物分析分科会では、鋼中の介在物ならびに析出物の抽出分離定量法の体系化を目的として一連の基礎的研究を実施中であり、本研究はその一環として鋼中硫化物抽出分離定量用標準試料の作製を企図し、その製造・調製方法、試料内における硫化物の偏析調査、

標準値の決定などについて詳細な検討を行い、標準試料調製の可能性を追求した。その結果、素材の製造方法、試料採取位置などを十分に吟味し、硫化物の適切な偏析判定規準を適用することによつて、抽出分離定量法の許容誤差範囲内で硫化物の偏析のない均質な試料を調製し得ることを確認するとともに、電解抽出分離用の標準試料として、Fe-Mn-S 系、Fe-Mn-Ti-S 系、Fe-

Mn-Zr-S 系合金, 耐候性用鋼 (Ca 処理鋼) および Ce 添加炭素鋼からなる 5 鋼種・6 種類の試料を調製した。

鋼中硫化物の抽出分離定量法については, なお検討すべき問題をかかえており, 今後の研究に待つべき点も多いが, 本共同研究の成果が鋼中硫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ならびに材料力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である。

終わりに当分科会の運営と本共同研究に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, 鉄鋼分析部会長川村和郎博士を初めとし, 各委員, 鉄鋼標準試料委員会各位, 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。

付 録

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, 頒布することにした。なおこれらの試料は, いずれも電解抽出法による硫化物の抽出分離用として使用するものであり, 次の点に注意を必要とする。

(1) 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) 試料の使用限度は直径 10 mm ϕ までとする。それ以下では定量値を保証していないので, 異なつた値が得られる場合がある。

文 献

- 1) 前川静弥: 鉄と鋼, 55(1969), p. 381
- 2) 成田貴一: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1763
- 3) 日本鉄鋼協会編: 日本鉄鋼業における分析技術 (1982), p. 425
- 4) 成田貴一: 鉄と鋼, 66(1980), p. 2119
- 5) 成田貴一: 鉄と鋼, 67(1981), p. 2603
- 6) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 54 回鉄鋼分析部会 (1984 年 6 月) (私信)
- 7) 日本鉄鋼協会編: 日本鉄鋼業における分析技術 (1982), p. 187