カントレコーダーによる鉄鋼分析における非金属介在物の影響

前川 静弥，鈴木 孝範*

取なべ試料および圧延鋼材中に含まれるシリコン，マンガンを定量分光分析する際の非金属介在物の影響を調べた。その結果，

- (1) 急速に凝固した取なべ試料では，非金属介在物は微細に，かつ均一に分散するので，分析値のバラツキは小さい。
- (2) 鋼の清浄度と分析値のバラツキには，有意の関係が認められる。
- (3) 圧延鋼では圧延方向に対する垂直断面を放電面に選定すると，分析値のバラツキは減少する。

1 緒 言

発光分光分析で一般に常用されている弧光または火花の励起方法では，試料の消耗量が少なく局所分析の域を脱しない。この事実は目的によっては分光分析の長所ともなり，また短所ともなる特徴である。

通常の作業分析として行なわれている検定分析試料，および精練過程の時期試料などでは，試料の成分が均一化されていることを前提条件としている。しかしこの確認，保証は困難なので，分析法としては2点以上の放電を原則とし，また精練過程や取なべなどの試料は，すべて急冷面の放電を規格化しているのも当然の処置である。このため溶鋼から試料を採取する場合，鑄型の材質，形状，寸法，予熱温度，鑄込温度，冷却条件などができるかぎり一定にし，ちゅう密な試料放電面を得るようにしている。したがって，大型の鋼塊から切削して取り出した試料や，圧延，鍛造などの加工を経たもの，または種々の熱処理を行なったものなど，多くのや金的履歴を経た試料と，溶鋼を急速に凝固した急冷試料とを同一に取扱うことには危険が伴う。

たとえば，ほとんどすべての鉄鋼中に含まれる非金属介在物が，製造加工の工程で変形してどのように分光分析に影響を与えるか，また熱処理によって生ずる組織の変化が，試料の励起の際の発光機構に与える影響などがそれである。これらについては多くの報告^{2)~9)}があるが，まだ解決されていない点が多い。

本報告はこれら非金属介在物が定量分光分析に与える影響を，非金属介在物の種類，形態，分布などの面から調査し，特に清浄度と分析値との関係をまとめたものである。しかし非金属介在物には，形態，組成の複雑なも

のがあり，まだ化学分析による態別定量が完成していないので，分光分析によるシリコン，マンガンを定量値の変動がただちにケイ酸，酸化マンガ，アルミナおよび硫化マンガなどの非金属介在物の存在によるものとは断定しえない。

2 実験条件

2.1 装 置

島津社製 GQ-220 カントレコーダー，測光装置および高性能発光装置を使用した。

- (1) おう面回折格子：Bausch & Lomb 社製。
 おう面曲率半径：2218mm。
 刻 線 数：1200本/mm。
 線 引 面 積：40×90mm。
 分 散 度：3.8Å/mm (1次)。
- (2) 光 学 系：Paschen-Runge Maunting.
- (3) 受 光 部：25個の固定式スリット。
- (4) channels & groups：
 82 channels, 6 groups.
- (5) 温 度，湿 度：22°C±1°C，55%±5%。

2.2 分析条件

鋼中のシリコン，マンガンを同時に定量と，比較的小さい放電にすることを，試料の極性を負とする弧光的な励起法を採用した。その電気的条件および他の分析条件を Table I に示す。

2.3 標準試料群

実験の対象は普通鋼に限定し，シリコン，マンガンは自家製の6個の標準試料群 (Si 0.01~0.60%，Mn 0.08~1.25%) を，アルミニウムは英国の微量元素標準試料 (BAS No.11~17：Al 0.008~0.068%) を使用した。

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所：室蘭市茶津町

Table I Analytical condition

Element	Si	Mn	Al
Percentage range	0.01/0.60	0.05/1.50	0.001/0.100
Analytical line	2516.123	3488.680	3944.032
Atte. scale	10-0	7-0	14-0
Zero	18	64	14
Polarity	(-)	(-)	(-)
Internal standard line	Fe 2714.412		

D. C. LVA	
Power circuit (V)	180
Output voltage (V)	940
Capacitance (μ F)	30
Resistance (Ω)	50
Inductance (μ H)	360
Pre spark time (sec)	10
Integration time (sec)	20
Counter-electrode	graphite (regular grade) 6 mm ϕ shaped 120° cone
Analytical gap (mm)	2

3 実験要領

鋼塊の凝固速度の差異によって, その内部に成分の偏析を生じ, 同時に生成する非金属介在物の形態, 形状, 量などが異なることは周知の事実である. 鋼塊から切削して取り出した試料で, たまたま大きい非金属介在物に放電箇所が遭遇した場合は, 分析値に大きな変動を生ずることが予測される. この実験では鋼材の清浄度と分析値の変動との関係を調査する目的も含むので, 圧延した鋼板を対象に下記の項目に従って実験を行なった.

- (1) 選定分析条件における分析精度の確認.
- (2) 代表的な非金属介在物を含有する炭素鋼材の選定.
- (3) 試験材の検鏡試験ならびにサンド分析による非金属介在物の組成の判定および定量.
- (4) カントレコーダーによる局所分析.
- (5) 取調べ試料と圧延試料との分析結果の比較.
- (6) 考察.

4 検討実験

4.1 分析精度

選定した分析条件による分析精度が実験結果の考察に

与える影響が大きいので, その推測の尺度にする目的で本実験の定量範囲の下限, 中央および上限付近の分析精度を調査した. 用いた試料はシリコン, マンガン用としては, 日常カントレコーダーの標準化用に用いる標準試料(3 kg 鋼塊を 30 mm ϕ に鍛造したもの)から選び, アルミニウム用としては, 英国鉄鋼標準試料 (BAS No. 11, 15, 17) を用いた. これらのシリコン, マンガンおよびアルミニウムの含有量の異なる試料について, 各成分を 10 回ずつくり返し定量した. その結果は Table II に示すように, 低濃度のものを除いてはシリコン, マンガンともに 2% 程度の変動係数を示し, またアルミニウムは 3~6% 程度でともに実験目的に沿いうる精度であった.

なお, 定量用検量曲線を Fig. 1 に示す.

Fig. 1 Working curves for silicon, manganese and aluminum

4.2 供試料の選定

鋼中の非金属介在物は, その鋼の化学成分や, 凝固速度の相違によって組成, 分布などが異なり, 硫化物, ケイ酸塩, アルミナなどが単独に, または共晶物として存在する. その代表的なもののみを含む鋼材を選定することは, はなはだ困難なので, A系, B系, C系おのこの非金属介在物に富む試料 3 個と, これらのいずれも少な

Table II Reproducibility of the analytical results

	Si			Mn			Al		
	lower	middle	upper	lower	middle	upper	lower	middle	upper
The time charge	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Standard deviation	0.0033	0.0057	0.0104	0.0100	0.0133	0.0355	0.0003	0.0008	0.0011
Mean value (%)	0.05 ₉	0.27 ₇	0.48 ₆	0.25 ₅	0.67 ₆	1.59 ₅	0.008	0.013 ₂	0.022 ₁
Coefficient of variation (%)	5.59	2.07	2.13	3.92	1.96	2.22	3.75	6.15	5.00
Range (error) (%)	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.11	0.001	0.002	0.003

い試料1個と、前記A系を多く含む鋼材の取なべ試料(金型採取)1個合計5個を選定した。それぞれの化学組成と圧延比とを Table III に示す。

これら5種類のおおの放電面に出現する介在物の

例を Photo.1, 2, 3, 4 および5 に示す。

なお鋼の清浄度は“鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法 JIS G 0555”の第3法によって行なった。これらによると次のように類別されている。

Table III Chemical composition of test specimens (%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Total Al	Sol. Al	Insol. Al	Ratio of rolling
B39A	0.11	0.24	0.68	0.011	0.022	0.05	0.05	0.14	0.02	0.001	0.001	tr.	0
B39B	0.11	0.26	0.70	0.011	0.022	0.05	0.05	0.14	0.02	0.001	0.001	tr.	16.5
B15	0.11	0.27	0.68	0.014	0.023	0.06	0.06	0.15	0.02	0.006	0.003	0.003	12.1
B21	0.13	0.28	0.65	0.012	0.024	0.07	0.06	0.17	0.02	0.020	0.017	0.003	12.8
M78	0.13	0.40	1.08	0.016	0.011	0.21	0.11	0.16	0.07	0.018	0.012	0.006	24.1

Photo. 1 Spark area (B39A)
 $\phi=3\text{ mm}$

Fig. 2 The sparked spots of sample B39A

Fig. 3 Analytical results of quenching sample (B39A)

- (a) Al, $\sigma=0$, C. V.=0%, $\bar{x}=0.001\%$
 (b) Mn, $\sigma=0.0184$, C. V.=2.74%, $\bar{x}=0.66\%$
 (c) Si, $\sigma=0.0064$, C. V.=2.70%, $\bar{x}=0.23\%$

A系介在物: 加工によって粘性変形したもので, 硫化物, ケイ酸塩など.

B系介在物: 加工方向に集団をなし不連続的に粒子が並んだもの. アルミナなど.

C系介在物: 粘性変形せず不規則に分散するもので, 粒状酸化物など.

4.3 清浄度とサンド分析結果

鋼の清浄度の測定は, 前記 JIS G 0555 の第3法により行ない, サンドは温硫酸法によって定量を行なった. それらの結果を Table IV, V に示す.

Table IV, V の結果から推測すると, B39B の試料はA系介在物すなわち硫化物またはケイ酸塩などが多

Table IV The cleanness of test specimens

	B39B	B15	B21	M78
Σ cleanness	$d_{60 \times 400} = 0.212$	$d_{60 \times 400} = 0.263$	$d_{60 \times 400} = 0.053$	$d_{60 \times 400} = 0.200$
A-type	0.212	0.183	0.043	0.063
B-type	tr.	0.071	0.008	0.087
C-type	tr.	0.008	tr.	0.050

d : cleanness 60×400 : view $\times$ magnification

A-type: sulfide, silicate B-type: alumina C-type: oxide (Si etc.)

Photo. 2 Spark area (B39B)

$\phi = 3$ mm

Fig. 4 The sparked spots of sample B39B

Fig. 5 Analytical results of rolled sample (B39B)

(a) Al, $\sigma = 0.0006$, C. V. = 42.85%, $\bar{x} = 0.0014\%$

(b) Mn, $\sigma = 0.0553$, C. V. = 8.19%, $\bar{x} = 0.675\%$

(c) Si, $\sigma = 0.0118$, C. V. = 4.55%, $\bar{x} = 0.261\%$

Table V Nonmetallic (acid insoluble) inclusion by the dilute sulphuric acid method

	Sand (ppm)					Oxygen† (ppm)
	Total	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	
B39B	27	16	1	1	9	100
B15	104	22	1	1	80	140
B21	70	7	1	1	61	30
M78	169	1	1	1	161	70

† Argon carrier gas fusion-conductivity method

く、B15 は粘性変形する A 系のほか硫化物とケイ酸塩が混在した B 系介在物が多い。また M78 は B 系が最も多く、A、C 系のものが混在し、B21 は各系とも介在物が少ない試料といえる。

Photo. 3 Spark area (B15)

$\phi = 3 \text{ mm}$

4.4 カントレコーダーの測定による成分の分布

鑄込金型試料は底部と、側面部の底部に近い部分をグラインダーで 2~3mm すりへらしたのちに、ベルトグラインダー #60 で研磨し放電面とした (Fig. 2)。圧延試料は圧延方向に平行かつ圧延表面に垂直な切断面をベルトグラインダー #60 で同様に研磨して放電面とした。放電にあたっては分析箇所 の平均分布を考慮して、縦 4mm、横 11mm の間隔に区分して 1 試料 20~40 箇所の局部分析を行なった。その分析結果を Fig. 3, 5, 7, 9 および 11 に、また試験片の放電箇所をそれぞれ Fig. 2, 4, 6, 8 および 10 に示す。

Table I に示した分析条件で定量した各試料の変動係数 (Table II) および Fig. 3 の金型による採取試

Fig. 6 The sparked spots of sample B15

Fig. 7 Analytical results of rolled sample (B15)

(a) Al, $\sigma = 0.0034$, C. V. = 62.96%, $\bar{x} = 0.0054\%$
 (b) Mn, $\sigma = 0.0360$, C. V. = 5.19%, $\bar{x} = 0.694\%$
 (c) Si, $\sigma = 0.0113$, C. V. = 4.14%, $\bar{x} = 0.272\%$

Photo. 4 Spark area (B21)

 $\phi = 3 \text{ mm}$

Fig. 8 The sparked spots of sample B21

Fig. 9 Analytical results of rolled sample (B21)

(a) Al, $\sigma = 0.00158$, C. V. = 11.04%, $\bar{x} = 0.0143\%$ (b) Mn, $\sigma = 0.0254$, C. V. = 3.64%, $\bar{x} = 0.69\%$ (c) Si, $\sigma = 0.0105$, C. V. = 4.13%, $\bar{x} = 0.25\%$

料の変動係数を、本分析条件による分析法の分析精度と仮定すると、他の同程度のシリコン、マンガンおよびアルミニウムを含有する試験試料が示す変動係数との差は、それぞれの試料に介在する粘性変形したもの、集団的な不連続な粒子、または不規則に分散した非金属介在物の影響によるものと推定しうる。もちろんこの場合、鍛造、圧延、熱処理などによるや金の履歴による影響なども考慮しなければならないが、本実験の供試料は鋼種、圧延条件、その他の分析条件などを類似もしくは一定としたので、一応無視することにした。

なお、各系非金属介在物と分析変動係数との関係について、さらに明確な傾向を知るために Table IV に示

したそれぞれの試験片に内部性状が類似して、かつ含有成分が同程度の試料を 5 個選出し、清浄度測定面に対する放電箇所を選定、分析回数および分析諸条件などを一定として定量を行なった。その結果を Table VI, VII, VIII に示す。なお、供試料のアルミニウムの含有量をほぼ同程度のものに整えることはできなかった。

これによると Fig. 3, 5, 7, 9 および Table I に示す結果よりさらに非金属介在物の清浄度と、分析値の変動係数とは明らかに関連性が認められる。すなわち、検鏡試験による A, B, C 系各介在物の標定と、マンガン、アルミニウム、ケイ素の分析変動係数の増減とは同じ傾向を示している。

Photo. 5 Spark area (M78)

 $\phi=3\text{ mm}$

Fig. 10 The sparked spot of sample M78

Fig. 11 Analytical results of rolled sample (M78)

- (a) Al, $\sigma=0.0026$, C. V.=14.94%, $\bar{x}=0.0172\%$
 (b) Mn, $\sigma=0.0423$, C. V.=3.97%, $\bar{x}=1.064\%$
 (c) Si, $\sigma=0.0234$, C. V.=6.23%, $\bar{x}=0.405\%$

4.5 非金属介在物の種類、形状による影響

同一試験片においても圧延方向に平行かつ圧延表面に垂直な切断面と、圧延方向に垂直な切断面とでは、非金属介在物の形状が異なって現われることは周知のとおりである。A, B, C の各系またはこれらが混在する試料は、非金属介在物が粘性変形または分散し、放電面の選定によっては放電箇所と介在物との衝突するひん度が異なり、分析結果に及ぼす影響が大きいものと思われる。それゆえ、試験片中で各系介在物の含有量の多い B15 の試料を用いて、圧延方向に平行で圧延表面に垂直な断面と、圧延方向に垂直な断面との分析値の変動の差を求めた。その結果は Table IX に示すように、垂直断面のほうがわずかながら分析値の変動が小さく、介在物の影響が少ないことを確認した。

4.6 鑄込試料と圧延試料との比較

分光分析用の鑄込試料は、通常、金型によるか、またはセラミックモールドと銅板の組み合わせによる鑄型によって、凝固速度の大きい試料が採取される。小型鋼塊で溶鋼が急速に凝固する場合、介在物がきわめて微細となることは、顕微鏡試験またはサンド分析の際の不溶性残サの観察からも明らかである。したがって凝固速度の大きい試料においては、一般に非金属介在物は微細で均一に分布されているので、分光分析時の発光に与える影響は小さく、試料の代表成分を得るためには適する試料であるといえる。

圧延試料は非金属介在物の変形、分散などにより放電箇所との衝突のひん度および発光に与える程度に差異があることを考慮すると、2～3点のくり返し分析値の算

Table VI Analytical results of rolled sample (Si%)

		Sample No.				
		10-6B	10-6A	18-2	21-4	21-5
Ratio of rolling		0	9.3	8.2	8.0	8.0
Cleanness	{		$d_{60 \times 400} : 0.167$	$d_{60 \times 400} : 0.067$	$d_{60 \times 400} : 0.121$	$d_{60 \times 400} : 0.334$
			dA 0.167	dA 0.039	dA 0.096	dA 0.155
			dB 0	dB 0	dB 0	dB 0.146
			dC 0	dC 0.028	dC 0.025	dC 0.033
Sparked spots No.	1	0.21	0.21	0.23	0.24	0.24
	2	0.21	0.20	0.22	0.25	0.24
	3	0.21	0.21	0.24	0.25	0.24
	4	0.21	0.21	0.23	0.26	0.24
	5	0.21	0.20	0.22	0.26	0.24
	6	0.20	0.21	0.24	0.24	0.23
	7	0.20	0.21	0.25	0.25	0.25
	8	0.20	0.22	0.23	0.25	0.23
	9	0.21	0.22	0.24	0.26	0.25
	10	0.21	0.21	0.22	0.24	0.23
	11	0.21	0.22	0.22	0.25	0.24
	12	0.21	0.21	0.23	0.25	0.23
	13	0.20	0.22	0.23	0.24	0.24
	14	0.20	0.20	0.24	0.26	0.25
	15	0.21	0.20	0.23	0.24	0.25
	16	0.20	0.20	0.23	0.25	0.24
	17	0.21	0.21	0.23	0.24	0.24
	18	0.21	0.21	0.23	0.25	0.24
	19	0.21	0.21	0.22	0.24	0.25
	20	0.20	0.20	0.22	0.24	0.28
$\bar{x}$		0.20 ₇	0.20 ₉	0.23 ₀	0.24 ₈	0.24 ₂
σ_M		0.00606	0.00725	0.00857	0.00794	0.01146
C. V. (%)		2.92	3.47	3.72	3.20	4.73
R (%)		0.02	0.02	0.03	0.02	0.05

Table VII Analytical results of rolled sample (Mn%)

		Sample No.				
		10-6B	10-6A	18-2	21-4	21-5
Ratio of rolling		0	9.3	8.2	8.0	8.0
Cleanness	{		$d_{60 \times 400} : 0.167$	$d_{60 \times 400} : 0.067$	$d_{60 \times 400} : 0.121$	$d_{60 \times 400} : 0.334$
			dA 0.167	dA 0.039	dA 0.096	dA 0.155
			dB 0	dB 0	dB 0	dB 0.146
			dC 0	dC 0.028	dC 0.025	dC 0.033
Sparked spots No.	1	0.64	0.80	0.67	0.76	0.75
	2	0.64	0.69	0.68	0.78	0.77
	3	0.66	0.74	0.71	0.70	0.73
	4	0.68	0.66	0.63	0.71	0.74
	5	0.65	0.70	0.68	0.76	0.75
	6	0.64	0.70	0.61	0.78	0.62
	7	0.63	0.72	0.65	0.78	0.70
	8	0.64	0.77	0.65	0.76	0.74
	9	0.64	0.76	0.70	0.73	0.70
	10	0.64	0.78	0.70	0.71	0.78
	11	0.66	0.72	0.62	0.81	0.76
	12	0.64	0.77	0.66	0.72	0.75
	13	0.64	0.69	0.65	0.68	0.68
	14	0.64	0.60	0.63	0.76	0.65
	15	0.68	0.64	0.62	0.68	0.73
	16	0.64	0.70	0.67	0.68	0.68
	17	0.64	0.68	0.65	0.72	0.76
	18	0.67	0.69	0.71	0.76	0.78
	19	0.66	0.67	0.68	0.74	0.78
	20	0.66	0.66	0.69	0.86	0.85
$\bar{x}$		0.64 ₆	0.70 ₇	0.66 ₃	0.74 ₄	0.73 ₅
σ_M		0.0146	0.0518	0.0311	0.044 ₃	0.0522
C. V. (%)		2.25	7.32	4.69	5.95	7.10
R (%)		0.05	0.20	0.10	0.18	0.23

Table VIII Analytical results of rolled sample (Al%)

		Sample No.				
		10-6B	10-6A	18-2	21-4	21-5
Ratio of rolling		0	9.3	8.2	8.0	8.0
Cleanness	{		$d_{60 \times 400} : 0.167$	$d_{60 \times 400} : 0.067$	$d_{60 \times 400} : 0.121$	$d_{60 \times 400} : 0.334$
			dA 0.167	dA 0.039	dA 0.096	dA 0.155
			dB 0	dB 0	dB 0	dB 0.146
			dC 0	dC 0.028	dC 0.025	dC 0.033
Sparked spots No.	1	0.001	0.006	0.012	0.021	0.013
	2	0.001	0.003	0.012	0.014	0.014
	3	0.001	0.002	0.012	0.016	0.012
	4	0.001	0.001	0.011	0.014	0.012
	5	0.002	0.006	0.012	0.015	0.011
	6	0.001	0.001	0.012	0.015	0.015
	7	0.001	0.002	0.012	0.016	0.010
	8	0.002	0.008	0.012	0.014	0.018
	9	0.002	0.005	0.012	0.014	0.014
	10	0.001	0.010	0.012	0.015	0.015
	11	0.001	0.008	0.012	0.014	0.014
	12	0.001	0.008	0.012	0.015	0.012
	13	0.001	0.004	0.012	0.015	0.012
	14	0.001	0.002	0.012	0.015	0.007
	15	0.001	0.001	0.011	0.014	0.017
	16	0.002	0.005	0.012	0.014	0.013
	17	0.001	0.001	0.012	0.015	0.014
	18	0.002	0.001	0.012	0.015	0.013
	19	0.001	0.001	0.012	0.012	0.017
	20	0.001	0.005	0.012	0.015	0.016
$\bar{x}$		0.001 ₂	0.004 ₀	0.011 ₉	0.014 ₉	0.013 ₄
σ_M		0.00051	0.00291	0.00032	0.00168	0.00258
C. V. (%)		42.66	72.75	2.72	11.27	19.25
R (%)		0.001	0.009	0.001	0.009	0.010

Table IX Analytical reproducibility of the sparked areas

Sparked area (for rolling direction)	Coefficient of variation		
	Si	Mn	Al
Parallel section	4.14	5.19	62.96
Perpendicular	4.08	3.53	52.50

術平均値をその試験片もしくは母集団の代表成分として判定することはなほ危険である。

5 考 察

比較的に大きな鋼塊は、その内部の凝固速度に差があり、これに伴う成分の偏析または、硫化物、ケイ酸塩および各種酸化物などの非金属介在物の析出、分布に差異がある。これらから削りとした試料も非金属介在物に放電箇所が遭遇した場合は、もちろん分析値に大きな影響を与えることは当然である。しかし本実験では、鋼の清浄度と分析結果との関係を調査する目的も含むので、圧延加工した試料を主体に試験したので、これらについて考察する。

(1) 急冷試料はサンド分析値または全酸素の分析値から推定して、非金属介在物は量的には必ずしも少なくはないが、介在物の形状が微細かつ均一に分布して分析値に与える影響は少ない。

(2) 鋼の分析結果と清浄度とを比較すると (Fig. 3, 5, 9, 11 および Table VI, VII, VIII), A系介在物の多い試料は分光分析値でマンガンのバラツキが大きく、硫化マンガンが主成分であることが認められる。また、B, C系の析出している試料は、アルミニウムまたはシリコンの分析値に変動がある。したがって、分光分析による適宜な多点放電による分析値によって鋼の清浄度の確認が可能である。

ただし、清浄度の価が小さく清浄な鋼と思われる試料の分析変動係数が予期したよりも大きくなる場合がある。これは介在物の測定における操作によって、たまたま格子板の格子線から介在物がずれていて数値として加算されないが、実際には存在を認めていることがある。これらが原因しているのではないと思われる。

(3) 圧延、鍛造を行なった鋼材からの試料は、非金属介在物の変形、分散によって分析値が変動する。これらの試料の分析に際しては多点放電を行ない、分析値を平均化せずに取扱うべきである。

(4) 圧延試料で圧延方向に平行かつ圧延表面に垂直な断面と、圧延方向に垂直な断面で、非金属介在物の形状に差異があり、これらによる分析値の変動がある。したがって、放電面の選定は分析目的によってそのつど決めるとよい。通常試料の代表成分を求めるときは圧延方

向に垂直な断面を用いるべきである。

なお、鋼中の固溶成分で組織の差異によって、発光機構に影響を与えることがすでに明らかにされているが、本実験で対象とした非金属介在物の形態およびその成分の絶対値と発光スペクトル強度との関係についても、これと類似した不明な点があり、今後究明すべき問題である。

終わりにあたり、本研究の発表を許可された日本製鋼所室蘭製作所長取締役鍵和田暢男氏に感謝の意を表す。

(昭和 39 年 9 月 29 日、)
(本会第 13 年会において発表)

文 献

- 1) JIS G 1253 (1963).
- 2) 日本分析化学会，分光学会共編：“分析化学会討論会別冊”，p. 81 (1962).
- 3) 日本分析化学会，分光学会共編：“同上”，p. 146 (1962).
- 4) 日本学術振興会編：“鉄鋼化学分析全書”，第 2 巻，p. 272 (1964)，(日刊工業新聞社)。
- 5) 分光学会編：“発光分光分析の諸問題”，第 1 集，

p. 11 (1955).

- 6) 島津備愛：分光研究，9，2，81 (1961).
- 7) 前川静弥，鈴木孝範：鉄鋼，41，9，1064 (1955).
- 8) 前川静弥，鈴木孝範：鋳物，28，9，628 (1955).
- 9) 前川静弥，鈴木孝範：分光研究，11，2，61 (1962).

☆

The effect of nonmetallic inclusions on the determination of steel by photometric analysis.
Shizuya MAEKAWA and Takanori SUZUKI (Murooran Plant, The Japan Steel Works Ltd., Muroran, Hokkaido)

The influence of nonmetallic inclusions on the quantitative spectral analysis of silicon, manganese and aluminum in ladle steel samples and rolled steels has been studied.

The results are: (1) In ladle samples solidified rapidly, nonmetallic inclusions are distributed finely and homogeneously, thus, little variations of analytical values are obtained. (2) Significant relations are recognized between the deviation of analytical results and the cleanness of steels. (3) In rolled steels, the variation of analytical values is reduced if the spark surface is selected perpendicularly to the rolling direction.

(Received Nov. 3, 1964)

アスコルビン酸を還元剤とする鉄鋼中のモリブデン吸光光度法

前川 静弥，加藤 清敏*

鉄鋼試料を過塩素酸で加熱分解し，チオシアン酸ナトリウムとアスコルビン酸とを加え，モリブデン(V)を発色させるとともに，同時に発色するチオシアン酸鉄(III)を還元して消去する方法を検討した。確立した方法によれば，一般に行なわれている塩化第一スズ還元法よりも感度が高く，かつ安定であり，共存する鉄量および液温の影響が小さい。分析所要時間は 17～20 分間である。

1 緒 言

一般の構造用鋼に含まれているモリブデンは 1% 以下であるが，ステンレス鋼，高速度鋼，耐熱鋼などでは 6% ぐらいまで添加されることもある。これら鉄鋼中のモリブデンの分析方法についてはすでに多数の報告があるが，重量法と吸光光度法によるものが多い。このうち，吸光光度法では酸性溶液中でチオシアン酸ナトリウムによってモリブデン(VI)を鉄(III)とともにチオシアン酸錯塩としたのち，塩化第一スズで鉄(III)を 2 価に還元して無色にし，同時にモリブデンも 5 価に還元して発色させる方法が多く，JIS 法²⁾や ASTM 法³⁾

などの規格法でもこれを採用している。またモリブデン濃度が極端に低いときには，酢酸ブチルあるいはイソプロピルエーテルでチオシアン酸モリブデン錯体を抽出し，その吸光度を測定する場合も多い¹⁾。

チオシアン酸モリブデンの呈色体 {Mo(CNS)₅}といわれる¹⁾の安定性は塩酸溶液よりも硫酸溶液中のほうがよく，過塩素酸の共存は同錯塩の安定性を増加させることが知られている²⁾。また発色時の液温や共存鉄量の影響，モリブデン濃度と退色性との関係など溶液に含まれる酸や還元剤の種類によって異なる場合が多い。したがって，JIS 法などでは一定の発色条件を守るよう強く操作を規定しているが，それでもなお色調の安定を欠くため，現場分析のように多数の試料を同時に処理すると

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所：室蘭市茶津町