- 3) C. S. SMITH and L. GUTTMAN: Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Petrol. Engrs., 197 (1953), p. 81

543.21:546.3-3/1620.192.45

1669.15'26-196

(204) ヨードメタノール法による高炭素、クロム鋼中の酸化介在物の定量

関東特殊製鋼, 研究部

16.64366

工博 岡 友美・根本 弘

○細井 朝次・山崎 金治

Determination of Oxide Inclusions in High-C, Cr Steel with Alcoholic-Iodine Method.

PP2109~2111

Dr. Tomomi OKA, Hiroshi NEMOTO, Asaji Hosoi and Kinji YAMASAKI.

I. 緒 言

ヨードメタノール法¹⁾によつて合金鋼, 特に, 高 C-Cr 鋼中の酸化介在物を定量し, 満足しうる結果を得ることは, 困難であるので, まだ定量法は知られていない。これは, 鋼に対するヨードメタノール液の溶解作用が, 他の溶解法 (たとえば, 酸溶解法²⁾) に比して, おだやかであることが, おもな原因であるように思われる。

そこで, Cr 合金鋼の酸化介在物を定量するために, ヨードメタノール法を用いる場合, 次のような点に, 特に考慮がはらわれなければならない。

(1) 分析される鋼試料の顕微鏡組織は, 耐薬品性の大きいマトリックスの部分 (たとえば, 残留オーステナイト, マルテンサイト) を, もたないような組織であること。

(2) Cr などが多量に固溶したセメンタイトを含まないこと。

(3) 鋼試料の形状は, 介在物の抽出時間を, なるべく短縮できるようなものとする。また, 抽出の条件を適当にすることによつて, その時間を短縮しうるようにする工夫も, 必要である。そのためには, たとえば, 削り試料を用いる。

(4) 抽出された残渣から, 酸化物以外の混入物を, 容易に除去し得るように, 分析操作を工夫すること。

高 C-Cr 鋼は, 焼鈍, その他の操作により, 比較的高温度に長時間保持されると, セメンタイト中の Cr がマグネットにより分離できなくなる程度に, 高くなりやすい。このような鋼試料の酸化介在物は, 分析することが困難である。

いつたん, セメンタイト中に Cr が平衡状態に近くまで固溶した鋼試料を, 熱処理により, 分析可能のように改善することは, きわめて難しいので, 鋼を溶湯から冷却する途中で, 適当な処理を行なつて, セメンタイトの組成を, 分析に適当なものにするようにしなくてはならない。

一方, 鋼試料のヨードメタノール法による迅速な溶解には, 表面積の大きい削り試料を用い, さらに, 悪影響のない限り, なるべく高温で処理して, 鋼試料の溶解速度を早めて行なうことが必要である。

上述のような条件をそなえた (好ましい) 試料を得るための処理としては, 試料を適当な速度で冷却することが, 最も簡便で, 実際的であると考えられる。しかし, 冷却速度があまり速すぎると, 削ることができなくなると同時に, マルテンサイトや, 残留オーステナイトのような, 耐薬品性の大きな組織が残ることになる。

これらの条件を満たして, 酸化介在物の分析を容易にする組織は, ペイナイト, またはトルースタイトである。このような組織を得る方法は, 鋼を溶湯から冷却する際凝固後, 適当な量の薬灰を用いて, 徐冷すればよい。これは経験的に知り得たことであるが, 實際上このような組織が得られればよいわけである。

このような組織の鋼試料を, 削り試料とするとともに, なお, 残渣抽出後のセメンタイトのマグネットによる分離, アルカリ洗浄による窒化物の除去などのごとく, 抽出操作 (磁気攪拌溶解法³⁾) に若干の改良を加え, NB S 標準試料を用いて, それらをチェックしたところ, よい結果を得ることができた。

そこで, 実際試料にこれを適用した場合, マトリックスのとき残り, およびセメンタイトの混入が心配されるので, これらのチェックするため, 真空溶融法, および酸溶解法による比較を行なつたが, 心配されたこともなく, 上述のようないろいろの困難を解決することができたように思われるので, ここに報告する。

II. 実験結果および結果に対する考察

1 酸化介在物の抽出

1) 試 料

鋼試料の組織は, ペイナイトもしくはトルースタイトとし, ドリルによる切粉を試料とする。分析用小型鋼塊から, カutting グラインダーによつて, 分析試料旋削部を切出した後切断面に肉眼的なきずのないことを確認してから, ボール盤にて, 10メッシュ程度のうすい試料を旋削し, 均一にまぜて, 四塩化炭素を用いて, 数回洗浄する。

2) 溶解用ヨード・アルコール液

金属ナトリウムを用いて, 2 回蒸留脱水した特級メタノール (岩井化学製) 100 ml に対して, 特級ヨード (柳島化学製) を 8 g の割合で溶かして, 静置後汙過し, 汙液を用いる。

3) 分析操作

残渣の抽出装置, および抽出方法は, 文献⁴⁾に示されたものとはほぼ同様であるが, 異なっているおもな点は, ヨード量と, 試料の量との比率 (12 g-I₂/1 g-鋼試料), 加温溶解 (60°C 以下), および削り試料 6 g を 2 g づつ三分して用いる点とである。汙過の前に, 残渣をいつたんビーカーにあげ, 無水メタノールを用いて, フラスコ中に残留した残渣をビーカーに移す。この液中に, ビニールで被覆したマグネットを浸し, ビーカーを振りながら, 磁性成分を, 十分にマグネットに付着させる。マグネットを浸したまま傾瀉して, 非磁性成分を, 液とともに汙紙パルプをつめたグーチャー⁵⁾つぼの上に移し, 吸引汙過する。

ビーカー中に残った磁性成分には, 再び無水メタノールを加えて, マグネットを浸したまま, よく振つて, 傾瀉する。これを 3~4 回繰返して, 非磁性残渣を磁性成分

Table 1. Oxide contents in NBS standard steel samples.

Sample number	Standard oxygen contents (%)	Method of analysis	Oxide contents (ppm)					Total oxygen (ppm)	Number of trials
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃		
1401	0.017	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	53.3	46.1	473.1	44.4	2.8	166.5	3
			54.8	47.8	8.5	5.8	0	54.9	2
1042	0.017	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	41.3	46.1	476.8	56.8	5.4	165.2	3
			38.7	49.5	64.1	7.1	0	59.8	2
1044	0.009	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	71.7	43.5	122.9	0	0	86.1	3
			63.1	38.0	0	0	0	51.5	2
1045	0.007	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	34.5	53.1	53.8	52.8	4.1	69.3	2
			34.0	56.1	5.8	11.5	0	48.4	2
1047	0.017	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	49.9	123.0	250.3	9.8	2.2	143.9	3
			52.6	126.8	0	0	0	87.7	2

I₂-MeOH: proposed method, hot-HNO₃ ; hot HNO₃ method.

から十分に分離する。

洗浄は、無水メタノール、ヨードカリの飽和メタノール液、および 10% NaOH・メタノール液によつて、それぞれ数回づつ繰返し行なう。一個のフラスコ中の残渣を完全に分離、汙過し、洗浄後、その残渣の上に次のフラスコの残渣を同様に処理汙過して、合計3個分を一緒にする。洗浄は、洗液中にヨードを認めなくなる時をもつて終了とする。

酸化剤在物の分別定量操作は、比色法による通常の方法である。

2. NBS 標準試料中の酸化剤在物の分析結果、およびその検討

用いた試料は Table 1 に示すような5個の NBS 試料である。これらの試料は、いずれも微粒パーライト＋フェライト組織で、独立のセメンタイトはふくまれていないものであり、これらは、本定量分析に適した試料である。

酸化剤在物を、上述の操作により抽出分析した結果を同じく Table 1 に示す。この結果から明らかなように全酸素量は、いずれもきわめて標準値とよい一致を示して、この方法が、十分実用になるものであることがわかる。なお、同表には、同一試料による温硝酸法による結果も示したが、信頼性があるとされている SiO₂ および Al₂O₃ の結果については、本法によるヨードメタノール法の結果と、きわめてよい一致を示していることがわかる。

これらの結果から明かなように、試料切削時に酸化剤在物がぬけおちたり、あるいは切削中に鋼が酸化されたりするようなことはおこつていないように思われるので、それらの点については、試料の切削において、十分な注意が必要であるが、注意して行なえばこの心配はまづないとしてよい。

抽出残渣から、窒化物を除去するためにアルカリを用いて洗浄しているが、これによる SiO₂ のロス Table 1 の結果にみるように、おこつていないように思われる。

3. 高 C-Cr 鋼試料中の酸化剤在物の分析結果

Table 2. Chemical composition of samples.

Sample number	Chemical composition (%)				
	C	Si	Mn	Cr	Al
1	0.83	0.30	0.31	2.31	0.010
2	0.80	0.35	0.28	2.10	0.013
3	0.84	0.45	0.33	2.20	0.012
4	0.64	0.25	0.20	1.42	0.009
5	0.79	0.37	0.29	2.10	0.011
6	0.82	0.23	0.34	1.78	0.008
7	0.79	0.17	0.28	1.62	0.010
8	0.79	0.25	0.33	1.82	0.005
9	0.80	0.24	0.32	1.80	0.007
10	0.85	0.31	0.34	1.84	0.007

Photo. 1. Microstructure of the sample No. 1 listed in Table 2.

X 500, etched with 2% nital.

用いた試料の化学組成は、Table 2 に示す。いずれも 15 t 塩基性電弧炉から、6 kg-スプーンでくみ上げ、分析試料採取用 V 型金型ケースに鑄込んで、凝固後、薬液冷したもののである。

Photo. 1 に顕微鏡組織の例を示すが、これにより明らかなごとく、いずれもトルースタイトで、分析に適した組織となつている。

分析結果は Table 3 に示す。これらの結果においても SiO₂ および Al₂O₃ は、温硝酸法、または温硫酸法の結果ときわめてよく一致している。また、全酸素量は真空溶融法による結果とよく一致している。

III. 結 言

ヨードメタノール法による、高 C-Cr 鋼中の酸化剤在

Table 3. Oxide contents in the sample shown in Table 2.

Sample number	Method of analysis	Number of trials	Oxide contents (ppm)					Total oxygen (ppm)	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	by residue analysis	by vacuum fusion
1	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	6	13.0	15.1	4.5	4.0	3.8	17.8	19
		2	13.0	15.1	1.3	0	0	14.3	
2	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	26.1	21.7	33.6	6.7	7.9	35.6	32
		1	24.0	20.6	9.4	tr.	4.6	26.1	
3	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	25.2	20.3	22.4	5.3	3.3	30.6	29
		1	23.5	18.9	9.0	tr.	1.6	23.9	
4	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	28.0	16.6	35.0	12.4	4.6	34.8	—
		1	28.0	35.5	11.2	5.3	4.1	37.1	
5	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	23.5	17.2	27.4	6.7	5.7	30.2	31
		1	22.5	16.6	6.3	4.9	3.2	23.5	
6	I ₂ -MeOH hot-HNO ₃	6	7.3	12.3	13.9	2.7	4.1	14.7	13
		2	7.9	12.7	8.5	0	0	12.1	
7	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	20.3	16.8	27.8	8.0	6.0	28.6	—
		1	16.7	17.6	27.4	0	3.2	24.4	
8	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	17.1	15.9	24.2	8.9	5.4	25.7	25
		1	13.0	14.7	7.2	0	2.2	16.1	
9	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	34.2	25.7	26.5	16.4	17.1	45.3	43
		1	32.3	24.0	10.8	11.1	7.9	35.9	
10	I ₂ -MeOH hot-H ₂ SO ₄	1	30.3	25.1	10.3	8.0	6.0	34.3	36
		1	28.9	23.2	4.5	4.4	2.9	29.2	

I₂-MeOH: proposed method, hot-HNO₃: hot-HNO₃ method,
hot-H₂SO₄: hot-H₂SO₄ method.

物の定量法を検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

1. 分析に用いる試料の組織を、ベシナイト、もしくはトルースタイトのごとき、フェライト+微粒カーバイドにすると、定量操作は容易となり、ほぼ満足すべき定量値が得られる。

2. 分析操作を次のごとく改良した。

(1) 試料の溶解は、削試料を用いて 60°C 以下の加温溶解を行なう。

(2) 残渣中の磁性成分は、ビニールで被覆したマグネットを、ヨードメタノール液中に浸して行なつて、分離を容易とする。

(3) 残渣中の窒化物は、アルカリ洗浄によつて除去する。

3. 上述の操作により NBS 標準試料鋼、および Cr 鋼中の酸化介在物を抽出定量して、満足すべき結果を得ることができた。

残渣の物理的手段による定性ならびに若干の定量法の改良については、今後検討すべき問題である。

文 献

- 1) J. E. GARSIDE et al.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 185 (1957), p. 95~103
- 2) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (昭和 38 年), p. 138~143 (日刊工業新聞社)

3) W. KOCH et al.: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1956), p. 279~286

4) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (昭和 38 年), p. 142~149, [日刊工業新聞社]

543.42, 5:54, 202 103, 50.3-31

166°15'782-199

(205) フェロシリコン中の酸化物定量について

東北特殊鋼

菅野 清・大沼 光輝

東北大学金属材料研究所 理博 後 藤 秀 弘

Determination of Oxide in Ferro-Silicon. 7P2111~2114

Kiyoshi KANNO, Kōki ŌNUMA
and Dr. Hidehiro GOTŌ.

I. 緒 言

従来フェロシリコン中の酸化物定量に関する研究は少ないが、これらの報告^{1)~3)}によると、試料粒度、塩素化温度などについて、なお研究の余地が認められる。

著者らは本定量における試料粒度、塩素化温度ならびに時間について、系統的な研究を行ない、工業的に十分

利用可能な方法を確立しつつある。

本報はこれらの研究について述べたものである。

II. 実験装置および操作

本法の装置はガス清浄部と、塩素処理用反応管よりなる。

ガス清浄部は、ポンペよりの塩素ガスおよびアルゴンガス中に含まれる微量の酸素と水分を除去する目的で、塩化カルシウム、濃硫酸、砂糖炭管、再脱水用として濃

Table 1. Chemical composition of high Ca and Low Ca Fe-Si. (%)

No.	C	Si	Al	Ca
A-1	0.02	76.40	0.13	2.07
〃 2	0.01	76.80	0.19	2.34
〃 3	0.01	77.20	0.15	1.86
〃 4	0.02	76.60	0.11	1.60
〃 5	0.02	65.00	0.20	2.37
〃 6	0.02	58.10	0.26	5.28
〃 7	0.02	59.00	0.24	4.20
〃 8	0.03	62.40	0.41	2.34
〃 9	0.03	73.64	0.21	1.33

No.	C	Si	Al	Ca
B-1	0.04	75.40	2.05	0.32
〃 2	0.06	63.40	1.27	0.16
〃 3	0.03	76.48	0.51	0.05
〃 4	0.04	75.27	1.18	0.16
〃 5	0.03	77.36	2.35	0.53
〃 6	0.02	75.24	1.23	0.26
〃 7	0.15	75.76	1.98	0.26
〃 8	0.35	77.77	2.23	0.58

硫酸、五酸化燐を連結したものである。

塩素処理用反応管には、 $\phi 50 \times 500$ mm の透明石英管を使用し、末端に昇化物捕集用の大きな瓶をおき、その先に濃硫酸の洗瓶を連結した。

試料処理には石英皿 (35×200 mm) を使用し、管内温度測定用の熱電対は、その上部にくるようにした。

本法において特に改改良したのは、試料容器として、通常石英ボートを使用するが、フェロシリコンの場合は小粒子であるため、石英ボートでは試料が重畳して塩素ガスの浸透が困難であるので、石英皿に改めた点である。

残渣処理はまずクエン酸アンモン (5%) に抽出し、シリカゲルを除き、灼熱灰化して全残渣を求めた。次に炭酸ソーダとピロ硫酸カリにより溶融し、微酸性にして酸化物の定量溶液とした。これより Si, Al, Fe, Mn, など吸光光度法によつて定量した。

III. 供 試 料

供試料の化学成分は Table 1 に示すとおりである。

試料 A-1~9 は高カルシウムフェロシリコン、試料 B-1~8 は低カルシウムフェロシリコンである。

IV. 分析条件の検討

1) Ca の塩素化について

供試料中には、Ca が 0.1~5.0% 含有されているが、これがいかなる挙動を示すか、試料 A-6 5.28% Ca, A-9 1.33% Ca によつて、600°C および 700°C でそれぞれ 2 hr 塩素化を行なつて検討した。その結果、何れの温度においても塩素化前の Ca とほぼ同一の値がえられたので、Ca は塩素化によつて変動しないことを確

Table 2. Influence of temperature and time in the chlorine method and fineness of sample.

Sample No.	Fineness of sample	Temperature of chlorination	Time of chlorination	Residue analysis %			Total oxygen %	
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion method
A-9	mesh	°C	hr					
	6-8	350	2	0.03120	0.0184	0.0192	0.1778	0.029
	6-8	500	2	0.0485	0.0094	0.0043	0.0310	
	6-8	600	2	0.0444	0.0123	0.0031	0.0299	
	6-8	700	2	0.0459	0.0036	0.0023	0.0264	
A-9	1-4	600	2	0.0230	0.0100	0.0011	0.0171	0.029
	4-6	600	2	0.0510	0.0066	0.0020	0.0304	
	6-8	600	2	0.0444	0.0123	0.0031	0.0299	
	10-12	600	2	0.0543	0.0119	0.0026	0.0349	
A-9	6-8	600	1	0.0487	0.0121	0.0027	0.0320	0.029
	6-8	600	2	0.0444	0.0123	0.0031	0.0299	
	6-8	600	3	0.0461	0.0107	0.0012	0.0286	
B-1	6-8	350	2	0.1000	0.0145	0.0025	0.0604	0.039
	6-8	500	2	0.0699	0.0166	0.0004	0.0458	
	6-8	600	2	0.0631	0.0139	0.0010	0.0400	
	6-8	700	2	0.0624	0.0114	0.0008	0.0387	
B-1	1-4	600	2	0.1677	0.0137	0.0026	0.0955	0.039
	4-6	600	2	0.0582	0.0126	0.0014	0.0361	
	6-8	600	2	0.0631	0.0139	0.0010	0.0400	
	10-12	600	2	0.0731	0.0199	0.0020	0.0484	

認した。

2) 塩素化温度について

塩素ガス流量 500 ml/min, 粒度 6~8 mesh, 塩素化時間 2 hr とし, 温度を 350°, 500°, 600°, 700°C の 4 段階にわけて実験を行なった。その定量結果を Table 2 に示す。

SiO₂ は 350°C においては A, B 両試料とも高値を示している。残渣を観察すると綿状で表面は白いが内部は黒くなっている状態がみられた。これは温度が低いために, 金属状 Si が塩素化されずに残留し, これが SiO₂ として定量されたためと考える。500°, 600°, 700°C においてはほぼ完全に塩素化され, 定量値も一定値を示した。

Al₂O₃, FeO は 350°C において, SiO₂ と同様に顕著ではないが高値を示す傾向が認められた。ただ 700°C において Al₂O₃ が低値を示したのは, 塩素により侵されたためと考える。これらの結果から, 安定性のある塩素化温度として, 600°C を採ることにした。

3) 粒度について

塩素ガス流量を 500 ml/min, 温度を 600°C, 塩素化時間を 2 hr として, 粒度を 1-4, 4-6, 6-8, 10-12 mesh の 4 段階にわけて実験を行なった。その結果を Table 2 に示す。

4-6, 6-8 mesh の 2 粒度については, 酸化物量はおおむね同一値を示した。しかし 10-12 mesh は少し高値を示した。

1-4 mesh の場合は, 他の 3 粒度と比較し, 試料によつては大きなバラッキを示した。

以上により, 粒度は 6-8 mesh とした。

4) 塩素化時間について

塩素ガス流量を 500 ml/min, 粒度を 6-8 mesh, 塩素化温度を 600°C として, 塩素化時間を 1, 2, 3 hr の 3 段階にわけて, 実験を行なった。その結果を Table 2 に示す。

これによると塩素化は約 1 hr で完了しているが, 余裕をとつて 2 hr とした。

V. 実験結果の検討

1) 本法を再現性について

A-4 の中間部から採つた試料を, IV において決定して塩素化条件によつて 10 回の再現性試験をおこなつた結果は, Table 3 に見るとおり, ややバラッキを示したがこの酸化物の値から算出した酸素量の値は, 平均値 0.0067%, 標準偏差 0.00087, 変動係数 12.0 で, かなりの再現性のあることが認められた。

2) 偏析について

本来フェロシリコンは成分偏析が大きい合金であるがこの点について検討を行なった。A, B 両試料のブロックを 3 つづつえらび, その上・下面のスラグなどの付着物を除去したのち, 上層部, 中間部, 下層部の 3 つにわけ, その各部について, IV の条件にしたがつて分析を行なった。その結果を Table 4 に示す。これによると, A 試料は上, 中, 下の差はあまりなく, B 試料は上, 下と中間部の差は大であつた。

3) ガス分析法による酸素値との比較

i) 1) に使用した試料と同一の試料を, ガス分析法

Table 3. Reproducibility test of chlorine method.

Sample No.	Residue analysis (%)			Total oxygen (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion
A-4	0.0127	0.0024	0.0010	0.0080	Aver. 0.0074 (n=10)
"	0.0080	0.0024	0.0010	0.0050	
"	0.0095	0.0020	0.0015	0.0062	
"	0.0121	0.0023	0.0003	0.0077	
"	0.0087	0.0026	0.0010	0.0060	
"	0.0112	0.0020	0.0010	0.0070	
"	0.0081	0.0024	0.0006	0.0055	
"	0.0114	0.0024	0.0008	0.0073	
"	0.0106	0.0019	0.0008	0.0067	
"	0.0112	0.0024	0.0012	0.0073	

Table 4. Oxide distribution in Fe-Si.

Sample No.	Zone of sample	Residue analysis %			Total oxygen%	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO		Mean value
A-1	upper	0.0365	0.0056	0.0047	0.0230	0.0196
	middle	0.0370	0.0049	0.0008	0.0168	
	lower	0.0313	0.0047	0.0012	0.0190	
A-3	upper	0.0582	0.0034	0.0020	0.0327	0.0205
	middle	0.0207	0.0034	0.0003	0.0127	
	lower	0.0262	0.0043	0.0009	0.0160	
A-4	upper	0.0120	0.0024	0.0017	0.0078	0.0063
	middle	0.0101	0.0024	0.0010	0.0066	
	lower	0.0085	0.0019	0.0006	0.0050	
B-2	upper	0.1875	0.1429	0.0090	0.1663	0.1035
	middle	0.0794	0.0152	0.0014	0.0494	
	lower	0.1562	0.0000	0.0051	0.0948	
B-5	upper	0.2325	0.2455	0.0052	0.2395	0.1247
	middle	0.1178	0.0081	0.0020	0.0664	
	lower	0.1165	0.0133	0.0026	0.0684	
B-6	upper	0.1633	0.0025	0.0105	0.1005	0.1058
	middle	0.0952	0.0000	0.0027	0.0540	
	lower	0.1377	0.1892	0.0051	0.1629	

によつて定量した酸素値は Table 3 に示す通り, 10 回の平均値は 0.0074% であつて, 本法による酸素値 0.0067% とほぼ一致した。

ii) Table 1 の供試料につき, 各試料ブロックの上, 中, 下層の 3 部分から, 各等量の試料を採つて混合したのち, これを塩素法と真空溶融法によつて定量を行なつた酸素値は, Table 5 に示すように一部を除いて, はほぼ一致していた。

VI. 結 言

以上に述べた Fe-Si 合金中の塩素法による酸化物定量の研究を要約すると次のとおりである。

Table 5. Results of oxygen-analysis by chlorine method and vacuum fusion.

Sample No.	Residue analysis (%)			Total oxygen (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion
A-1	0.0309	0.0051	0.0009	0.0189	0.018
2	0.0131	0.0033	0.0008	0.0113	0.015
3	0.0353	0.0043	0.0009	0.0208	0.025
4	0.0107	0.0024	0.0017	0.0072	0.006
5	0.0178	0.0038	0.0010	0.0114	0.005
6	0.0003	0.0066	0.0008	0.0050	0.003
7	0.0071	0.0058	0.0008	0.0066	0.007
8	0.0156	0.0068	0.0013	0.0114	0.003
B-1	0.0681	0.0152	0.0014	0.0434	0.039
2	0.1248	0.0550	0.0041	0.0923	0.113
3	0.0393	0.0045	0.0009	0.0233	0.025
4	0.1422	0.0081	0.0023	0.0793	0.042
5	0.1449	0.1378	0.0023	0.1420	0.108
6	0.1421	0.0576	0.0042	0.1030	0.123
7	0.0491	0.0130	0.0010	0.0284	0.025
8	0.1830	0.1218	0.0042	0.1548	0.118

- (1) 試料粒度は 6~8 メッシュがよい。
 (2) 安定性のある塩素化条件は、温度が 600°C、時間は 2 hr である。
 (3) 本法と真空溶融法による酸素値は、ほぼ一致している。

なお Fe-Si 合金は、一般にスラグが巻込まれているばかりでなく、前述のように上、中および下層部においても酸素値に差があるので、あるロットの代表酸素値を求めるには、これらのことを考慮にいたしたサンプリングによらなければならない。

文 献

- 森脇：学振19委，1628，p. 1~11
- 武藤：鉄と鋼，16（1930），p. 428~436
- 後藤，武山：金属学会講演概要（昭和39年度春期大会），p. 139

Table 1. Chemical composition of samples.

Mark	Component	C (%)	V (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	N		V. F. O (%)
								Sol N (%)	Insol N (%)	
V 1		0.06	0.001	0.055	0.01	0.005	0.007	0.001	0.001	0.004
V 2		0.05	0.014	0.060	0.01	0.005	0.009	0.001	—	0.003
V 3		0.05	0.052	0.050	0.02	0.007	0.010	0.001	0.001	0.003
V 4		0.05	0.105	0.047	—	0.005	0.009	0.001	0.002	0.005
V 5		0.05	0.530	0.058	0.01	0.005	0.009	0.011	0.005	0.003
V 6		0.04	1.05	0.064	—	0.005	0.009	0.000	0.002	0.002
V 7		0.08	0.014	0.010	—	0.005	0.009	0.002	—	0.003
V 8		0.08	0.049	0.016	0.02	0.007	0.010	0.001	0.001	0.002
V 9		0.09	0.100	0.055	0.01	0.005	0.009	0.001	0.001	0.002
V 10		0.08	0.520	0.059	0.01	0.003	0.008	0.001	0.004	0.001
V 11		0.07	1.01	0.017	0.01	0.005	0.007	0.000	0.004	0.001
V 12		0.19	—	0.012	0.01	0.005	0.007	0.006	0.001	0.002
V 13		0.19	0.012	0.012	0.01	0.005	0.005	0.003	—	0.001
V 14		0.19	0.051	0.012	0.01	0.005	0.007	0.002	0.004	0.001
V 15		0.19	0.099	0.011	0.02	0.005	0.007	0.003	0.003	0.003
V 16		0.19	0.500	0.013	0.02	0.005	0.006	0.001	0.006	0.003
V 17		0.18	1.09	0.013	—	0.005	0.005	0.001	0.004	0.002

(206) 鋼中バナジウム炭窒化物の抽出分離法に関する研究

八幡製鉄所，技術研究所 No. 64368

工博 武井格道・○島田春夫・武田哲雄

Study on the Isolation of Vanadium Carbonitride From the Steel. pp214~214

Dr. Tadamichi TAKEI, Haruo SHIMADA

and Tetsuo TAKEDA.

I. 緒 言

最近，各所で鋼中に存在する析出物の挙動などを他の組織と併せて検討し，これらの研究を実用鋼の品質向上や新製品の開発研究に役立てようとする機運が生じている。したがって当所においてもこれら析出物の挙動を系統的に調査し応用研究面に積極的に利用する目的で，今回はVから構成される析出物に注目し，まずその析出物を地鉄から分離する方法をいろいろ検討することにした。このさいとくに定電位電解法と定電流電解法を比較検討することにした。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

試料は雰囲気溶解炉で溶製したもので，鋼塊の大きさは 43mmφ×90mm（重量 1 kg）でこの鋼塊を 1200°C で 1 hr，保定した後直ちに圧延し，厚さ 3.8mm の鋼板としそのまま空冷した。仕上り温度は平均して約 990°C（σ=17°C）で冷却速度は約 4~7°C/sec であった。これらの試料の化学組成は Table 1 に示す通りである。なおその顕微鏡組織はいずれもパーライト+フェライトないしフェライトであった。

2. 実験方法ならびに結果

(1) 熱延板中の炭窒化物の抽出分離の検討

Table 1 のようにV量とC量を変えた場合に熱延ままの状態で炭化物，窒化物の挙動がどのように変化するかを調査するためには，これらを地鉄から完全に分離してその挙動を検討するのが最も望ましい。このような要求

に適した分離法としては、現状では電解抽分法が妥当である。この電解抽出分離法で可能なかぎり純粋なセメントイトやV系炭窒化物を抽出分離するために、まず Table 1 の試片の中から V6, V3, V11 をえらんで、5% Na-citrate+1.2% KBr で pH 7 の電解液に浸漬して、その電解液中での表面電位と電流密度の関係をポテンシオスタットを用いて測定した。その結果を Fig. 1 にしめす。Fig. 1 より V6 などの試片では地鉄が脱落しないようマイナス側の電位で電解するためにはかなり電流密度を下げる必要がある。このように電流密度を下げると電解時間が長くなるのみならず電位が時として

Fig. 1. Relation between current density and surface potential of samples in the neutral Electrolyte. (5% Na-citrate+1.2% KB pH; 7)

マイナス側からプラス側にうつつて地鉄が脱落したり、炭化物そのものが分解する危険がある。したがって地鉄の脱落を防止するためにクエン酸を添加して pH を 6.5 とした電解液中で前と同じように表面電位と電流密度との関係を調査した。その結果 V16 以外はいずれも電流密度を 6~7mA/cm² とすれば表面電位をマイナス側にもつてくることができた。したがってこの電解液で、つぎのような条件で炭化物、窒化物を地鉄から分離した。このようにして抽出分離した炭化物、窒化物の化学分析結果およびX線解析結果を Table 2 にしめす。

電解条件

電解液: 5%Na-citrate+1.2%KBr+Citric acid
(50%) pH: 6.5

電流密度: 6~7mA/cm²

電解時間: 20 hr

電解槽: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

Photo. 1. The form of vanadium carbonitride isolated electrolytically from the 0.1 %V steel (Mark; V6)

Table 2. Chemical composition and structure of residues isolated by electrolysis.

Mark	Amounts (%)	C (%)	N (%)	Fe (%)	V (%)	Sum (%)	X-ray Analysis
V 1	0.34	17.3	0.53	72.2	—	90.0	Fe ₃ C
V 2	0.33	16.1	0.30	76.2	—	92.6	Fe ₃ C
V 3	0.31	15.0	0.65	75.0	—	90.7	Fe ₃ C
V 4	0.27	15.8	0.75	76.5	—	93.1	Fe ₃ C
V 5	0.17	14.2	n.d.	33.8	20.5	68.5	VC(VN)+Fe ₃ C
V 6	0.21	15.6	1.46	4.1	71.7	92.8	VC(VN)
V 7	0.75	10.0	0.40	82.0	—	92.2	Fe ₃ C
V 8	0.62	11.0	0.32	84.2	—	95.5	Fe ₃ C
V 9	0.76	11.7	0.28	84.6	—	97.1	Fe ₃ C
V10	0.29	22.5	n.d.	27.5	22.1	72.1	VC(VN)+Fe ₃ C
V11	0.43	15.4	1.05	13.0	65.7	95.2	VC(VN)+Fe ₃ C
V12	1.62	12.3	0.27	92.6	—	105.2	Fe ₃ C
V13	2.34	9.05	0.10	94.0	—	103.2	Fe ₃ C
V14	2.39	8.90	0.17	94.3	—	103.4	Fe ₃ C
V15	2.15	10.0	0.24	90.8	—	101.0	Fe ₃ C
V16	1.12	11.4	0.28	79.5	6.08	97.3	VC(VN)+Fe ₃ C
V17	1.33	14.3	0.37	18.9	57.8	91.4	VC(VN)+Fe ₃ C

Table 2 より明らかなように V5, V10 を除けば, いずれも各元素の合計 (%) は99~100% で 100%に近くなっている. したがって報文りにあるようにこの点からは炭化物の電解中の分解はあまり考えられない. なお本実験に使用した試料はパーライト+フェライトないしフェライト組織である. 一般にフェライトに固溶するC量は 0.01% 以下で本実験の誤差範囲内である. したがってもし炭化物がほぼ完全に電解抽出されている場合には, Table 2 から計算で求めたC (%) と Table 1 の鋼中 C (%) とはほぼ等しくなるはずである. この点を検討した結果, V5, V16 が Table 1 の鋼中 C (%) より低くなっている以外はいずれも Table 1 の鋼中C (%) に近くなっている. なお V16 でCが少なくなつて炭化物が一部分分解したのは, 1 mA/cm^2 ではマイナス側からプラス側にうつた電位で電解がおこなわれたためであろう. 以上の結果から V5, V10, V16以外はこの方法ではほぼ完全に炭化物が分離されてくるのが認められる.

(2) 定電流電解と定電位電解の比較検討

① 熱延ままの試料 (パーライト+フェライト組織) について前記の定電流電解法では V5, V10, V16に存在する炭化物が電解中に一部分解しているのが認められた. この炭化物分解の一原因として定電流で電解する場合, 試料の表面電位が電解中に変動してマイナス側からプラス側にうつり, 炭化物の分解電位を越えて電解がおこなわれたことが推定される. このような現象は電位をマイナス側で可能なかぎり炭化物の分解電位以下にセットして電解すれば防止できるはずである. したがってこの点を確認するために V5, V10 の試料を選んで 5% Na-citrate+1.2% KBr で pH 7 の溶液中で -250 mV v.s. 水素電極の定電位で電解し, その残渣を採取して化学分析した. その結果を Table 3 にしめす.

Table 2, 3 から明らかなように定電位電解法で抽出した残渣の各元素の合計 (%) は定電流電解の場合よりもはるかに 100% に近くなっている. なお定電位電解では合計 (%) にNの量も含まれているがこの量を考慮に入れても定電流電解よりも定電位電解の方が抽出残渣の量が多くなっているのが認められる. したがってこのような試料では定電流電解よりも定電位電解の方が望ましいことがわかる.

② マルテンサイト組織の試料について

パーライト+フェライト組織でも定電流電解の場合には V(CN) が一部分解する場合のあることを確認したが, 焼き入れマルテンサイトの場合については検討していない. この点を調査するために前記の定電流電解法で抽出した残渣と -250mV v.s. 水素電極の定電位で (5% Na-citrate+1.2%KBr で pH 7) の電解液中で抽出した残渣を比較することにした. すなわち熱延 ままで V

Fig. 2. Comparison between electrolysis controlled by potential and that controlled by current.

(CN)の析出している V11 の試料を選んでこの試料を 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C に再加熱し, 1 hr 保定して水冷し, この試料から上記二法で電解抽出残渣を採取しその中に存在するV量を定量し, 鋼中(%)に換算して比較した. その結果を Fig. 2 にしめす. Fig. 2 より定電流電解法では 1000°C で V が認められず 1300°C で若干Vが認められている一方, 定電位電解法では 1000°C, 1100°C でかなり V が認められているが 1200°C 以上では V は認められていない. 定電流電解法の結果は地鉄の分解と同時に V(C, N) が分解したり, Vを含んだ地鉄が電解抽出時に脱落したと考えれば説明することができる. したがって V(C, N) の抽出分離にあつて焼き入れマルテンサイト組織の場合はつねに定電位電解が望ましい.

III. 結 言

C量を一定にし, Vの添加量をかえた熱延板中の V(C, N) および高温から水焼き入れした焼き入れマルテンサイト組織から V(C, N) を抽出分離する方法を検討した. その結果はつぎのとおり.

1) V(C, N) を完全に抽出分離するためにはフェライト組織でも焼き入れマルテンサイト組織でも, つねに定電流電解法よりも定電位電解の方が望ましい. とくに焼き入れマルテンサイト組織では定電位電解を採用しなければ, V(C, N) の完全な抽出分離は不可能である.

2) 熱延ままでは添加V量が 0.1% では V(C, N) の析出は認められなかつたが, 0.5% 以上では認められた. なおその形状は長さ, または径 0.1 μ 前後の微粒であつた.

文 献

- 1) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1562~1569

Table 3. Chemical composition of the residues isolated by potentiostatic electrolysis.

Mark	Amounts (%)	C (%)	N (%)	Fe (%)	V (%)	Sum (%)
V 5	0.35	14.1	3.72	41.0	21.2	79.8
V10	0.62	13.6	0.86	49.8	17.6	81.9