

共同研究会報告講演

—— 鉄鋼分析部会報告 ——

鉄鋼中の非金属介在物分析法について*

前 川 静 弥**

Study on Chemical Analysis of Nonmetallic Inclusion in Steel

Shizuya MAEKAWA

1. 緒 言

鉄鋼中の非金属介在物の分析法に関しては、多くの研究がなされているが、その形態、分布などが一様でないこと、さらにその定量法、同定法に問題があり、日本学術振興会製鋼第 19 委員会第 1 分科会(分析)で、この問題をとり上げ多年にわたって研究してきたが、まだ標準法となる定量法を確立するまでに至っていない。

昭和 38 年 11 月 28 日に開催された第 13 回鉄鋼分析部会の席上で、前川委員(日鋼)から、鉄鋼中の非金属介在物の分析法の研究を当部会として取り上げてほしいとの提案があつた。部会長は各委員にこの提案について意見を求めたところ、研究会、または委員会を設置することには異論はないが、研究方針およびその進め方に問題があるとの意見が出され、この提案は一時保留となつた。

昭和 39 年 4 月に開催された第 14 回分析部会において、前川委員は時期尚早との理由で前回の提案を取り下げ、その後の処置を部会長に一任した。しかし田鍋幹事(協会)から改めて小委員会設置の再提案が行なわれ、他研究団体との関連などが説明された。審議の結果、分析法の研究を行なうことは各委員とも異論のないことが再確認されたので、武井(八幡)、井樋田(鋼管)、成田(神鋼)、前川(日鋼)の 4 氏を準備委員として、非金属介在物分析法に関する問題点、運営方針などを自由討議して整理することになつた。

その後、準備委員として細田(住金)、大倉(富士)、後藤(東北大金研)、神森(八幡)、田鍋(協会)、平野(協会)の諸氏の参加を求めて「鋼中非金属介在物分析懇談会(仮称)」を部会内に設けて、3 回にわたって懇談会を開催した。種々審議の結果、分析法としてまずヨウ素メタノール法を取り上げて研究を進めることとなつた。一方部会長名によつて、各社に非金属介在物分析法共同研究およびヨウ素メタノール法における問題点に関するアンケートを配布し、共同研究の趣旨に対しての賛成を得る

とともに、研究テーマや現実の問題点などを収集した。

昭和 39 年 11 月の第 3 回懇談会において、部会内に鋼中非金属介在物分析小委員会を設立することに意見が一致し、その旨を部会に答申した。また運営方針としてとりあえずヨウ素メタノール法の適用範囲の決定、精度の確認を、真空溶融法の分析値と対比しながら共同実験によつて行なうことに決めた。

昭和 39 年 11 月に開催された第 15 回鉄鋼分析部会において、小委員会の設置が承認されるとともに、委員が委嘱され、共同実験が開始された。

ヨウ素メタノール法の研究は、第 1～第 6 回の共同実験を経て昭和 41 年 9 月の第 8 回小委員会にそのとりまとめが提出され、ヨウ素メタノール法による鋼中非金属介在物の分析法(部会法)が決められた。そして各委員の要望により酸溶解法の研究が継続して行なわれることになつた。

酸溶解法の研究では鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会から譲渡された試料を交えて、6 回の共同実験を実施した。昭和 43 年 5 月酸溶解法に関しては、まだ 2、3 の問題点が残っているが、一応共同実験の結果を集約して、第 14 回会議に部会法(案)として提出し種々審議の後決定された。

以下ヨウ素メタノール法、および酸溶解法による鋼中非金属介在物分析法の研究に関する小委員会の経過と、共同研究および自由研究の内容とその成果について報告する。

2. ヨウ素メタノール法による鋼中非金属介在物分析法

2.1 ヨウ素メタノール法の問題点

ヨウ素メタノール法を検討する方針を決めるために、

* 昭和 43 年 10 月 本会講演大会にて発表
昭和 43 年 10 月 21 日 受付

** 鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析小委員会
小委員長 (株)日本製鋼所 理博

各委員に意見を求めたが、次のような問題点が集約された。

- 2.1.1 鋼からの介在物の分離について
- (1) 適用可能な炭素含有量の上限
 - (2) 溶解容器、および攪拌子の影響
 - (3) アルコール中の水分の許容量とその検出法
 - (4) 試料の調整法、および形状の影響
 - (5) 遠心分離、またはろ過分離時における微細粒子の損失
 - (6) 炭化物、硫化物、および窒化物の分解と、溶解温度ならびに処理時間との関係
- 2.1.2 介在物相互間の分離について
- (1) 炭化物、硫化物、および窒化物の除去方法
 - (2) 不溶解残分の無定形炭素の分離
 - (3) クロムを固溶している炭化物の分離
 - (4) ヴェスタイト、シリケート中のいおう定量
 - (5) Fe-Mn-O 系介在物と、Mn または Fe シリケートとの分離
 - (6) 分離残分の熱処理による、構造、組成の変化
- 2.1.3 その他
- (1) 再現性、所内、所間誤差の比較
 - (2) 顕微鏡判定による鋼の清浄度と介在物分析値、または真空溶融法による全酸素値との関連
 - (3) 残分分析法の感度、精度の向上

2.2 ヨウ素メタノール法の検討項目と内容

集約された問題点から、具体的な検討内容として表 1

に示すものが選定された。

2.3 共同実験要領

共同実験は均一な組成を有する鋼塊、あるいは鋼片から調整した試料を用い、ヨウ素メタノール法による酸化物系介在物の定量と、真空溶融法による酸素定量とを同時に行なうことにした。ヨウ素メタノール法の分析結果の良否は、残分分析値から換算した酸素値と真空溶融法による酸素値とを比較して行なう。また必要に応じてヨウ素メタノール法による残分中の残留硫化物、および窒化物を定量し、見かけ上の酸素換算値を補正した。実験は各試料とも規定条件下において単独 2 回の繰り返し分析を行なうことにした(資料 6)。

2.3.1 試料調製

分析試料は実験用小型高周波電気炉で溶製した試験鋼塊、および平炉、電気炉、転炉などで溶製した実用鋼の無偏析部から採取した。採取した試片は 25 mm ϕ に鍛造したのち、900°C で 1 hr 保持し炉冷することを原則とした。その後、旋盤で 20 mm ϕ に切削し、ヨウ素メタノール法の試料は 1.5~2.5 mm の円盤状に、また真空溶融法による酸素分析試料は、ヨウ素メタノール法試料の採取個所の隣接部から採取した(資料 11)。

供試料については顕微鏡による清浄度測定と化学分析を行なうことにし、試料調製会社でこれを担当して結果を小委員会に報告する(資料 8, 14, 15, 26, 33, 35, 36, 42, 46)。

2.3.2 ヨウ素メタノール法の基本操作(資料 6)

表 1 ヨウ素メタノール法の検討項目と内容

検 討 項 目	具 体 的 な 内 容
試料の形状、調製法、および採取量	1. 円盤、塊状試料および削り試料の比較 2. 研磨材の影響 3. 採取量
試料の組成による適用の可否	1. 適用可能な炭素含有量の上限 2. 適用可能ないおう、マンガンの含有量
メタノールの脱水	含有水分の影響
試料の溶解温度	30°C および 60°C の二水準の比較
試料の固定、非固定の影響	試料溶解時の試料の固定、非固定が残分収率に与える影響
残分分離	遠心分離法における微細粒子の損失
残分ろ過	1. ろ過器(開放、密閉型) 2. ろ紙(5種C)とセラフィルターの比較
残分処理	白金ルツボによる融解法の検討
炭化物、硫化物、窒化物の除去と補正	1. 溶解温度による影響 2. 組成分析値の補正
その他共同実験と並行して行なわれること	1. 供試料の内部性状調査 2. VF 法による全酸素量の定量 3. X線回折、EPMA などによる残分の構造、組成の調査

試料の溶解に用いるヨウ素メタノール溶液は、とくに指定した場合以外は、乾燥した試薬特級ヨウ素 35 g につき試薬特級メタノール（水分0.2%以下）250 ml の割合で溶解し、ろ過してそのまま使用した。この溶液 50 ml は 1 g の試料を溶解する能力がある。

試料の溶解は1回に 5 g 程度とし、容器にはゴム栓をほどこした三角フラスコ（容量500 ml）を用いた。また酸素の影響をさけるため、高純度アルゴン在一定時間流入し、容器内の空気と置換する。溶解時の溶液のかきまぜには、磁気攪拌装置を用い、溶解終了の確認は磁石で行ない、終了後さらに 1 hr かきまぜを継続したのちろ過操作に移る。ろ過は 5 種Cろ紙を 2 枚装着した吸引ろ過装置を用い大気中で迅速に行なう。

2.3.3 分離残分の成分分析

ろ別した残分はろ紙ごと白金ルツボに移し、強熱灰化したのち、炭酸ナトリウム、およびピロ硫酸カリウムによつて 2 段階に融解する。その後、吸光光度法によつて SiO_2 、 FeO 、 MnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 の各成分を定量し、酸素量に換算した。ただし Cr_2O_3 のみは計算から除外する。

2.3.4 残留硫化物の定量

不溶解残分を塩酸で分解し、発生した硫化水素を酢酸カドミウム溶液に吸収させ、パラアミノジメチルアニリン溶液、および塩化第二鉄溶液を加え、生じたメチレン青の吸光度を測定して硫化物いおうを定量する（資料 21）。なおこれに対し呈色体の希釈方法、残分の分解方法などに検討が加えられ（資料 27, 38）、改正案が提出された（資料 50）。

2.3.5 真空溶融法による酸素の定量

第 1 回、および第 2 回の共同実験において、真空溶融法とアルゴン送気法との間に差のないことが認められたので、いずれの方法で酸素を定量してもよいことにした。したがって、以後の表および文中に真空溶融法（以下 VF 法と記述する）とあるのは、両方法による結果である。

2.3.6 残留窒化物型窒素の定量

ヨウ素メタノール法の不溶解残分をアスベストでろ別し、水酸化ナトリウム溶液を加え、水蒸気蒸留をして発生したアンモニアを吸光光度法にて定量する。

2.3.7 硫化物および窒化物の補正

残留硫化物は MnS とみなし、これが MnO となつて加算されると仮定して計算する。また、残留窒化物は AlN とみなし、これが Al_2O_3 となつて加算されると仮定して計算する。

2.4 共同実験結果

2.4.1 第 1 回共同実験

各分析所の分析技術水準を比較し、規定した分析法、操作が適当であるかどうかを判定する目的で行なつた。

試料はセミキルド鋼、およびキルド鋼の 2 種類で、その化学成分を表 2 に、分析結果を表 3 に示す。

所見

第 1 回の共同実験によつてヨウ素メタノール法、VF 法もかなり精度よく定量できることがわかつた。ただし、ヨウ素メタノール溶液の液温が 30°C の場合は正誤差を生ずることから、以後の実験は 60°C を採用することにした。

2.4.2 第 2 回共同実験

炭素含有量による影響を調査する目的で、小型高周波

表 2 第 1 回共同実験試料の化学成分 (%)

記 号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	N
No 1	0.05	0.03	0.14	0.009	0.022	0.08	0.05	0.20	0.003	0.008
No 2	0.12	0.22	0.45	0.014	0.019	0.09	0.06	0.26	0.002	0.009

No 1 : 塩基性電気炉鋼 No 2 : 塩基性平炉鋼

表 3 第 1 回共同実験結果の総括 ($l=6, n=2$)

試料 記号	溶解 温度 ($^\circ\text{C}$)	残分組成平均値 (%)				ヨウ素メタノール法酸素換算値 (%)				VF 法全酸素値 (%)				差 ($\bar{x}_1 - \bar{x}_2$) (%)
		SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	範 囲	$\bar{x}_1$	$\hat{\sigma}_w$	$^*\hat{\sigma}_b$	範 囲	$\bar{x}_2$	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	
No 1	30	0.0132	0.0067	0.0063	0.0546	0.0212 ~0.0264	0.0239	0.0014	(0.0089)	0.0106 ~0.0139	0.0121	0.0005	0.0011	+0.0118
	60	0.0136	0.0064	0.0025	0.0317	0.0161 ~0.0210	0.0180	0.0017	(-)					+0.0059
No 2	30	0.0041	0.0032	0.0022	0.0115	0.0046 ~0.0083	0.0069	0.0005	(0.0007)	0.0025 ~0.0062	0.0044	0.0003	0.0010	+0.0025
	60	0.0040	0.0033	0.0015	0.0062	0.0042 ~0.0059	0.0055	0.0003	(0.0044)					+0.0011

$\bar{x}_1, \bar{x}_2$ は全データの平均値を示す。 $\hat{\sigma}_w$: 所内標準偏差推定値 $\hat{\sigma}_b$: 所間標準偏差推定値 以後これに準ずる。

*: () を付したものは V_b/V_w が 5 % の危険率で有意でないもの。(-) は $V_b < V_w$ 。

表 4 第 2 回共同実験試料の化学成分 (%)

記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	N
A1	0.006	0.20	tr	0.003	0.012	tr	tr	0.01	—	0.002	0.0033
A2	0.08	0.10	//	0.003	0.010	//	//	0.01	—	0.001	0.0073
A3	0.21	0.18	//	0.001	0.012	//	//	0.01	—	0.003	0.0074
A4	0.35	0.30	//	0.002	0.014	//	//	0.01	—	0.002	0.0081
A5	0.53	0.26	//	0.001	0.014	//	//	0.01	—	0.001	0.0070
B1	0.005	0.16	0.40	0.007	0.006	0.17	0.10	0.19	0.03	0.003	0.005
B2	0.13	0.22	0.47	0.012	0.008	0.17	0.11	0.20	0.03	0.004	0.007
B3	0.22	0.27	0.47	0.016	0.008	0.17	0.12	0.21	0.04	0.003	0.007
B4	0.40	0.24	0.52	0.016	0.007	0.17	0.12	0.21	0.04	0.006	0.007
B5	0.62	0.25	0.53	0.017	0.008	0.17	0.12	0.21	0.04	0.002	0.006

表 5 第 2 回共同実験結果の総括 ($l=7, n=2$)

試料 記号	溶解 温度	残分組成平均値 (%)				ヨウ素メタノール法酸素換算値 (%)				VF 法全酸素値 (%)				差 ($\bar{x}_1 - \bar{x}_2$) (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	範 囲	$\bar{x}_1$	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	$\bar{x}_2$	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	
A1	60	0.0337	0.0017	0.0025		0.0144 ~0.0205	0.0183	0.0013	0.0017	0.0157 ~0.0210	0.0189	0.0006	0.0013	-0.0006
A2	60	0.0378	0.0018	0.0053		0.0128 ~0.0251	0.0204	0.0009	0.0033	0.0181 ~0.0239	0.0211	0.0011	(0.0012)	-0.0007
A3	60	0.0179	0.0022	0.0050		0.0075 ~0.0135	0.0108	0.0008	0.0013	0.0100 ~0.0148	0.0113	0.0005	0.0013	-0.0005
A4	60	0.0075	0.0036	0.0062		0.0046 ~0.0079	0.0064	0.0006	(0.0005)	0.0040 ~0.0086	0.0059	0.0007	0.0010	+0.0005
A5	60	0.0093	0.0022	0.0072		0.0053 ~0.0117	0.0069	0.0024	(—)	0.0037 ~0.0072	0.0051	0.0005	0.0012	+0.0018
B1	60	0.0291	0.0045	0.0020	0.0110	0.0151 ~0.0222	0.0199	0.0012	0.0016	0.0169 ~0.0215	0.0197	0.0010	0.0009	-0.0002
B2	60	0.0395	0.0058	0.0025	0.0104	0.0219 ~0.0284	0.0256	0.0012	0.0014	0.0236 ~0.0268	0.0254	0.0007	0.0009	+0.0002
B3	60	0.0323	0.0048	0.0042	0.0083	0.0185 ~0.0249	0.0219	0.0009	0.0017	0.0181 ~0.0231	0.0206	0.0010	(0.0011)	+0.0013
B4	60	0.0240	0.0037	0.0036	0.0036	0.0129 ~0.0176	0.0158	0.0011	(0.0005)	0.0119 ~0.0179	0.0138	0.0007	0.0013	+0.0020
B5	60	0.0155	0.0039	0.0052	0.0038	0.0098 ~0.0149	0.0108	0.0012	(—)	0.0057 ~0.0119	0.0089	0.0011	0.0013	+0.0019

電気炉で純鉄を溶解し炭素量を逐次変えて、シリコンで脱酸したもの(A1~A5), および実用鋼程度の不純元素を含み炭素量の水準が異なり、シリコン脱酸したもの(B1~B5)を試料とした。試料の化学成分を表4に、分析結果を表5に示す。

所見

(1) 本実験に用いた試料中の非金属介在物の大部分はSiO₂であり、純鉄をシリコン脱酸したものは炭素含有量が0.4%まで、少量の合金元素を含む試料では炭素含有量が0.2%までは、ヨウ素メタノール法による酸素換算値と、VF法酸素値とは0.001%以内の差で一致した、またこの範囲内でのヨウ素メタノール法のばらつきは非常に少なく、異常値を除けばVF法の分析精度に匹敵する。

(2) 溶解時に試料をフラスコ側面に磁石で固定した場合と、固定せずに攪拌子と同時に回転させた場合とでは、残分収率に与える影響に差はなかった。

(3) いおう、アルミニウムおよび窒素などが少ない試料では、窒化物、硫化物の影響はないと考えられる。

2.4.3 第3回共同実験

鋼中のいおう含有量が非金属介在物におよぼす影響を調査するため、いおう量とマンガン量の水準を変えた試料について実験を行なった。試料は小型高周波電気炉を用いて高純度アルゴン雰囲気中で溶解した。電解鉄を溶解し高純度炭素、および金属シリコンで脱酸したのち、電解マンガン硫化鉄を添加した(資料26)。

試料の化学成分を表6に、分析結果を表7に示す。なお、今回はヨウ素メタノールに不溶解の残分中の残留いおうを定量し、酸素換算値を補正することにした。

所見

(1) いおう0.02%以下、およびマンガンを0.1~1.0%を含み、シリコンで脱酸した試料においては、ヨウ素メタノール法による酸素値の平均値(残留硫化物を補正したもの)と、VF法の酸素値とは0.001%以内の

表 6 第 3 回共同実験試料の化学成分 (%)

記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	N
L1	0.027	0.028	0.12	0.006	0.008	tr	tr	0.010	0.004	0.0018
L2	0.022	0.035	0.66	0.006	0.008	0.000	0.000	0.010	0.005	0.0018
L3	0.025	0.030	0.67	0.005	0.010	0.000	0.000	0.014	0.004	0.0018
L4	0.017	0.031	0.97	0.004	0.009	0.000	0.000	0.014	0.004	0.0019
H1	0.024	0.016	0.12	0.005	0.019	0.000	0.000	0.012	0.004	0.0022
H2	0.015	0.028	0.42	0.006	0.020	0.000	0.000	0.014	0.004	0.0020
H3	0.025	0.030	0.66	0.007	0.017	0.000	0.000	0.014	0.004	0.0018
H4	0.017	0.038	0.95	0.007	0.020	0.000	0.000	0.014	0.004	0.0018

表 7 第 3 回共同実験結果の総括 ($l=8, n=2$)

試料 記号	溶解 温度 (°C)	残分組成平均値 (%)				ヨウ素メタノール法酸素換 算値 (%)				VF 法全酸素値 (%)				イオウ補 正後の平 均値 $\bar{x}_3$ (%)	差 ($\bar{x}_3 - \bar{x}_2$) (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	範 囲	$\bar{x}_1$	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	$\bar{x}_2$	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$		
L1	60	0.0218	0.0014	0.0034	0.0014	0.0113 ~0.0160	0.0132	0.0006	0.0013	0.0091 ~0.0129	0.0129	0.0005	0.0020	0.0132	+ 0.0003
L2	60	0.0078	0.0016	0.0030	0.0119	0.0050 ~0.0107	0.0082	0.0007	0.0018	0.0057 ~0.0093	0.0072	0.0004	0.0009	0.0080	+ 0.0008
L3	60	0.0117	0.0012	0.0036	0.0211	0.0086 ~0.0160	0.0124	0.0007	0.0023	0.0102 ~0.0135	0.0118	0.0005	0.0010	0.0122	+ 0.0004
L4	60	0.0082	0.0017	0.0031	0.0148	0.0059 ~0.0122	0.0091	0.0006	0.0020	0.0054 ~0.0105	0.0079	0.0007	0.0013	0.0089	+ 0.0010
H1	60	0.0340	0.0009	0.0024	0.0020	0.0180 ~0.0216	0.0195	0.0006	0.0008	0.0162 ~0.0216	0.0189	0.0006	0.0013	0.0194	+ 0.0005
H2	60	0.0123	0.0015	0.0031	0.0207	0.0091 ~0.0168	0.0125	0.0006	0.0026	0.0095 ~0.0149	0.0122	0.0008	0.0012	0.0122	0
H3	60	0.0107	0.0014	0.0030	0.0240	0.0082 ~0.0173	0.0123	0.0007	0.0029	0.0107 ~0.0148	0.0121	0.0005	0.0010	0.0110	- 0.0011
H4	60	0.0080	0.0017	0.0028	0.0188	0.0071 ~0.0136	0.0099	0.0010	0.0020	0.0065 ~0.0107	0.0088	0.0006	0.0011	0.0089	+ 0.0001

表 8 第 4 回共同実験試料の化学成分 (%)

記 号	鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	N
富士 A	平 炉 鋼	0.17	0.29	0.75	0.009	0.007	0.034	0.035	0.089	0.008	0.010
富士 B	平 炉 鋼	0.16	0.06	0.86	0.012	0.018	0.042	0.041	0.09	0.044	0.0055
鋼管 A	平 炉 鋼	0.14	0.19	0.51	0.005	0.020	—	—	—	0.008	0.006
鋼管 B	平 炉 鋼	0.14	0.25	0.47	0.014	0.024	—	—	—	0.003	0.005
住金 A	高周波炉鋼	0.17	0.27	0.44	0.012	0.029	0.05	0.04	0.09	0.002	0.0068
住金 B	高周波炉鋼	0.17	0.24	0.42	0.012	0.026	0.05	0.04	0.09	0.018	0.0056
日鋼 A	電気炉鋼	0.15	0.30	0.65	0.019	0.016	0.14	0.11	0.28	0.007	0.0084
日鋼 B	電気炉鋼	0.24	0.28	0.66	0.019	0.010	0.11	0.07	0.22	0.008	0.0080
日鋼 C	電気炉鋼	0.10	0.23	1.18	0.016	0.010	0.16	0.05	0.22	0.021	0.0114
日鋼 D	電気炉鋼	0.18	0.35	1.48	0.022	0.014	0.24	0.15	0.29	0.011	0.0090

範囲で一致した。

(2) 第 2 回, および第 3 回の実験結果から, 炭素, およびいおう含有量が少なく, かつシリコン脱酸した試料では, ヨウ素メタノール法と VF 法との酸素値はほぼ一致することが確認された。

2.4.4 第 4 回共同実験

平炉, および電気炉で溶製した実用鋼 (シリコンあるいはアルミニウムキルド低炭素鋼) を対象に分析を行なった。とくに低マンガン高抗張力鋼 2 種類を実験に加えた。試料の化学組成を表 8 に共同実験結果を表 9 に示

す。

所見

実用鋼 (低炭素キルド鋼) についての分析結果はつきのごとくである。

(1) 所内および所間精度は良好で, VF 法の精度に匹敵する。

(2) 全試料とも VF 法の結果に対して正のカタヨリが認められる。これは窒化アルミニウムの影響と考えられ, その酸素相当量を差し引くとかなり接近する。補正後は酸素含有量 0.003~0.01% の試料で 0.001~0.002

表 9 第 4 回共同実験結果の総括 ($l=8, n=2$)

記 号 試 料	溶解 温度 (°C)	残分組成平均値 (%)					ヨウ素メタノール法酸素換算値 (%)				V F 法全酸素値 (%)				窒化物補正 後の平均値 $\bar{x}_3$ (%)	差 ($\bar{x}_3 - \bar{x}_2$) (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	範 囲	$\bar{x}_1$	$\bar{\epsilon}_w$	$\bar{\epsilon}_b$	範 囲	$\bar{x}_2$	$\bar{\sigma}_w$	$\bar{\epsilon}_b$		
富士 A B	60	0.0027	0.0063	0.0032	0.0012	0.0004	0.0042~0.0096	0.0034	0.0003	0.0016	0.0033~0.0049	0.0039	0.0003	0.0003	0.0044	+0.0005
	60	0.0024	0.0054	0.0043	0.0034	0.0007	0.0036~0.0099	0.0056	0.0005	0.0017	0.0017~0.0045	0.0027	0.0004	0.0009	0.0043	+0.0016
鋼管 A B	60	0.0028	0.0056	0.0036	0.0034	0.0005	0.0035~0.0084	0.0037	0.0005	0.0018	0.0028~0.0063	0.0038	0.0004	0.0009	0.0053	+0.0015
	60	0.0029	0.0061	0.0039	0.0030	0.0005	0.0039~0.0092	0.0050	0.0002	0.0005	0.0021~0.0040	0.0032	0.0003	0.0005	0.0043	+0.0011
住金 A B	60	0.0144	0.0048	0.0039	0.0069	0.0024	0.0105~0.0147	0.0124	0.0007	0.0009	0.0062~0.0132	0.0104	0.0005	0.0014	0.0116	+0.0012
	60	0.0046	0.0281	0.0035	0.0033	0.0005	0.0140~0.0201	0.0172	0.0007	0.0015	0.0091~0.0135	0.0108	0.0008	0.0010	0.0095	+0.0013
日鋼 A B C D	60	0.0032	0.0066	0.0026	0.0066	0.0041	0.0041~0.0107	0.0071	0.0006	0.0019	0.0033~0.0094	0.0048	0.0005	0.0006	0.0062	+0.0014
	60	0.0039	0.0111	0.0047	0.0028	0.0021	0.0058~0.0132	0.0089	0.0007	0.0022	0.0045~0.0081	0.0058	0.0005	0.0012	0.0070	+0.0012
	60	0.0106	0.0333	0.0033	0.0069	0.0011	0.0194~0.0320	0.0237	0.0009	0.0037	0.0047~0.0094	0.0063	0.0006	0.0012	0.0052	-0.0011
	60	0.0108	0.0193	0.0028	0.0123	0.0031	0.0156~0.0279	0.0183	0.0007	0.0036	0.0036~0.0073	0.0052	0.0006	0.0011	0.0033	-0.0019

* $l=7, n=2$

表 10 第 5 回共同実験試料の化学成分 (%)

記 号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	N
神 鋼 A B	0.04	<0.1	0.37	0.025	0.028	0.02	0.02	0.076	<0.01	0.0019
	0.08	<0.1	0.48	0.023	0.025	0.02	0.03	0.074	<0.01	0.0018
川 鉄 A B	0.060	0.004	0.29	0.010	0.029	0.02	0.01	0.12	0.002	0.0031
	0.083	0.005	0.47	0.009	0.018	tr	tr	0.06	0.004	0.0020

表 11 第 5 回共同実験結果の総括 ($l=8, n=2$)

試 料 号	溶解 温度 (°C)	残分組成平均値 (%)					ヨウ素メタノール法酸素換算値 (%)				V F 法全酸素値 (%)				硫化物補 正後の平 均値 $\bar{x}_3$ (%)	差 ($\bar{x}_3 - \bar{x}_2$) (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	範 囲	$\bar{x}_1$	$\bar{\epsilon}_w$	$\bar{\epsilon}_b$	範 囲	$\bar{x}_2$	$\bar{\sigma}_w$	$\bar{\epsilon}_b$		
神鋼 A	40	0.0012	0.0063	0.0407	0.0469	0.0032	0.0153~0.0397	0.0232	0.0020	0.0070	0.0260~0.0324	0.0291	0.0007	0.0018	0.0177	-0.0144
	60	0.0011	0.0059	0.0053	0.0222	0.0037	0.0064~0.0347	(0.0094) 0.0125	(0.0008) 0.0008	(0.0017) 0.0089					0.0065	-0.0226
神鋼 B	40	0.0015	0.0032	0.0153	0.0460	0.0023	0.0123~0.0214	0.0161	0.0015	0.0024	0.0294~0.0347	0.0320	0.0007	0.0016	0.0114	-0.0206
	60	0.0016	0.0033	0.0042	0.0234	0.0029	0.0047~0.0192	(0.0083) 0.0095	(0.0012) 0.0012	(0.0010) 0.0035					0.0060	-0.0260
川崎 A	40	0.0012	0.0028	0.0499	0.0429	0.0007	0.0135~0.0322	0.0228	0.0023	0.0094	0.0141~0.0288	0.0204	0.0035	0.0031	0.0190	-0.0014
	60	0.0014	0.0026	0.0078	0.0235	0.0007	0.0072~0.0177	(0.0094) 0.0113	(0.0008) 0.0009	(0.0008) 0.0035					0.0074	-0.0130
川崎 B	40	0.0018	0.0043	0.0210	0.0258	0.0003	0.0090~0.0284	0.0132	0.0022	0.0046	0.0119~0.0165	0.0142	0.0009	0.0012	0.0116	-0.0026
	60	0.0016	0.0042	0.0048	0.0135	0.0003	0.0054~0.0217	(0.0060) 0.0086	(0.0006) 0.0007	(0.0012) 0.0050					0.0057	-0.0085

() は異常値を除いて計算したもの。

%ほど正のカタヨリを示している。補正してもなお高値を示す原因は不明であるが、炭化物の一部が未分解のまま残留することが考えられる。なお、本実験では 60°C 溶解法を採用したので、残留硫化物の影響はほとんど無視できる。

(3) 低マンガナルミニウムキルド鋼では、ヨウ素

メタノール法で求めた窒化物型窒素から換算した Al₂O₃ 相当量を差し引くと、Al₂O₃ の値が負になることが認められた (資料 32, 32')。この現象について、Al/N 比の小さい試料では AlN 以外の窒化物が残留する場合のことが報告された (資料 55)。さらに試料を高温に加熱保持して AlN を消去し、水焼入れしたものについて

分析すると、溶解時間が長くなり、炭素量のやや多い試料では、 SiO_2 に異常高値の発生することが報告されている（資料 37, 49）。

（4） シリコンまたはアルミニウムキルド鋼（日鋼 A～D）中の代表的な非金属介在物の、エレクトロンプループマイクロアナライザ（以下 EPMA と記述す）の調査結果が提出され、「日鋼 C, D」の介在物からカルシウムが検出されたと報告があつた（資料 39）。

2.4.5 第 5 回共同実験

上吹転炉で溶製したリムド鋼塊のスラブ、およびピレットを用い、もとの鋼塊の中央部に相当する位置から試験片を採取し鍛造したものを試料として、ヨウ素メタノール法のリムド鋼への適用の可否と、溶解温度の影響について実験した。試料の化学成分を表 10 に、分析結果を表 11 に示す。なお、溶解温度は 40°C および 60°C の 2 水準とした。

所見

（1） リムド鋼中の非金属介在物は、 MnO 、 MnS 、 FeO 、 FeS が主体と考えられ、 40°C 溶解法で残留硫化物補正を行なわないときの「見かけ」の酸素換算値は、VF 法酸素値とほぼ一致することもあるが、 $1/2$ 程度のことでもあつた。

（2） 60°C 溶解法では硫化物補正を行なわないときでも、VF 法酸素値の $1/2 \sim 1/4$ 程度の酸素換算値しか得られなかつた。

（3） 硫化物補正後の酸素換算値で、 40°C の場合は VF 法の酸素値に比べてやや低めから $1/2$ 程度、 60°C の場合は $1/3 \sim 1/5$ 程度の低値を示す。

（4） SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 の定量値は溶解温度に関係なく安定した値が得られた。

（5） 所間に大きなばらつきがあるので、データの相

互比較はむずかしい。

2.4.6 第 6 回共同実験

第 5 回共同実験結果から得られた各項目について、再確認するために、鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会から分譲された 2 種類のリムド鋼、スラブ材を用いて行なつた。なお、溶解温度は 30°C および 60°C の 2 水準とし、ヨウ素メタノールの調整に用いるメタノールは、試薬特級メタノールを金属カルシウムを加えて 2 回脱水蒸留したもの、あるいは試薬メーカーの保証付脱水メタノール ($0.1 \sim 0.2 \text{ mgH}_2\text{O}/\text{ml}$) とする。

試料の化学成分を表 12 に、また分析結果を表 13 に示す。

所見

MnO 、 MnS 、 FeO 、 FeS などの非金属介在物を主体とするリムド鋼においては、脱水メタノールを使用し、低温溶解法を採用することによつてさらに所間に著しい差を生ずる結果になつた。これはヨウ素メタノール中の水分含有量と、溶解操作上のわずかな差異が、地鉄の溶解あるいは炭化物、硫化物などの分解、残留に大きな差をもたらしていることが推定される。同一形状でも「八幡 Y 5」は溶解がおそく、「富士 F 4」は溶解が早いなど試料の内部性状の差が結果に影響を与えることも考えられる。

2.5 自発研究

2.5.1 試料採取法について

（1） 同一試料について、ボール盤、旋盤で削つたものの、金鋸で円盤状に切り出したものの 3 種類をヨウ素メタノール法で分析した結果は、 FeO が削り試料において著しい高値を示した（資料 9）。

（2） 切削、塊状、円盤状の試料について分析を行なつた結果、ほとんど同じ値が得られた。しかし切削試料は切削時に酸化のおそれがあり、塊状試料は溶解にきわめて長時間を要するなど不利なことがある（資料 54）。

2.5.2 熱処理が非金属介在物におよぼす影響

アルミニウムキルド鋼において、酸素定量値に正誤差を与える窒化アルミニウムを、固溶処理で消失させた焼入状態の試料から得られた SiO_2 の定量値は、大きく変動する。この SiO_2 値の変動は試料の炭素量、および焼

表 12 第 6 回共同実験試料の化学成分 (%)

記号	C	Si	Mn	P	S
八幡 Y 5	0.07	tr	0.34	0.011	0.014
富士 F 4	0.081	tr	0.40	0.013	0.024

表 13 第 6 回共同実験結果 ($l=8, n=2$)

試料 記号	溶解 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	残分組成平均値 (%)					ヨウ素メタノール 法酸素値 (%)		VF 法酸素値 (%)		硫化物補正 後の平均値 ($\bar{x}_3$) (%)	差 $\bar{x}_3 - \bar{x}_2$	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	範	囲	$\bar{x}_2$	範			囲
八幡 Y 5	30	0.0012	0.0018	0.1160	0.0676	0.0005	0.0190	0.0957	0.0415	0.0226~0.0307	0.0268	0.0383	0.0115
	60	0.0012	0.0018	0.0228	0.0666	0.0005	0.0039	0.0545	0.0195		0.0175	0.0093	
富士 F 4	30	0.0013	0.0036	0.0442	0.0438	0.0004	0.0119	0.0444	0.0222	0.0115~0.0180	0.0154	0.0164	+0.0010
	30	0.0015	0.0031	0.0160	0.0303	0.0004	0.0036	0.0410	0.0144		0.0118	-0.0036	

入条件によつて異なるが、その機構について不明である (資料 37, 49)。

2.5.3 ヨウ素メタノール中の水分が定量値におよぼす影響

(1) キルド鋼ではヨウ素メタノール溶液中の水分が 0~1% の範囲内では、定量値に影響を与えなかつた (資料 49)。

(2) リムド鋼に脱水メタノール、および非脱水メタノールを使用した場合を比較すると、脱水したものは FeO, MnO, 残留いおうなどがいく分増加したが、いずれにせよ V F 法の酸素定量値とはかなりの差がある (資料 48)。

(3) 電解鉄を溶解してマンガンのみを添加して調製した試料について、試薬特級メタノール、またはこれに金属カルシウムを添加して脱水のための蒸留を 2 回行なつたもの、および水 0.2% を添加したものなどにより分析を行なつた。その結果、水分の増加とともに残分中の FeO が増加し、MnO が減少することを認めた。また、試薬特級メタノールはメーカによつて定量値に差を生ずる (資料 56)。

2.5.4 残分のろ過方法について

(1) 残分分離のためのヨウ素メタノール溶液のろ過には、5 種 C のろ紙を 2 枚重ねて使用すればよく、2 μ 程度の介在物まで確実に捕集できる。なお、リムド鋼試料を用いて行なつた実験では、4 種ろ紙 1 枚でも 5 種 C ろ紙 2 枚を用いたときと同じ結果が得られた (資料 48, 51)。

(2) 5 種 C ろ紙とセラフィルターとを用いて、同一残分をろ別したが、残分の両方法による分析値間には全く差がなかつた (資料 49)。

2.5.5 強熱残分の融解について

(1) 強熱残分を炭酸ナトリウムで融解し、その不溶残分をさらにピロ硫酸カリウムで再融解したとき、黒色の残分を生ずる。これを集め、分光分析によつて定性分析したところ白金であることが判明した。炭酸ナトリウムで 10 min 間強熱すると約 3~5 mg の白金が溶損する (資料 9)。

(2) FeO, MnO の多い残分を白金ルツボ内で強熱したのち、炭酸ナトリウムで融解すると、Fe, Mn の一部が白金と結合し損失する。この損失量は融解温度と保持時間に関係し、温度の高いほど、また時間の長いほど大きい。1000~1100°C の電気炉で 10 min 間融解するのが適当である (資料 17)。

(3) 試薬用の酸化第二鉄、炭酸マンガン、マンガン鉱石について、炭酸ナトリウム融解、ピロ硫酸カリウム融解などを行なつたが、白金ルツボに付着して損失する鉄、マンガンはないとの報告もある (資料 29)。

2.5.6 硫化物、炭化物の残留について

(1) 残留硫化物は二硫化炭素に 5 min 間浸漬すると

ほとんど消失するという報告 (資料 34) と、硫化物が分解して生成したと思われる遊離いおうはアセトンに完全には溶解しないとの報告 (資料 28) があるが、いずれも追試験は行なわれていない。

(2) 合成した MnS は常温のヨウ素メタノール溶液にほとんど溶解するが、電解鉄を同時に添加して溶解するとほとんど残留する (資料 34)。

(3) 各鋼種について硫化物型いおう残留率におよぼす、試料溶解液 (ヨウ素メタノールおよび臭素エステル) の種類と溶解温度の影響を検討した。それによればヨウ素メタノール法では沸とうする程度 (68°C 以上) にまで加温しないと、残留硫化物は消失しないのに対し、臭素エステルでは 35°C の溶解で完全に消失する (資料 54)。

(4) ヨウ素メタノール法における溶解温度を 20, 30, 40°C の 3 段階でリムド鋼試料を溶解し、残分組成の変化をみるとともに、残分の X 線および電子線回折を行なつた。結果は 40°C 以下の溶解残分からはすべてセメントイト (Fe₃C)、および硫化マンガン (γ -MnS) が検出された。これは FeO および MnO に対して正誤差となつて現われる。そのほかりん化合物の存在も考慮すべきであると報告された (資料 62)。

2.5.7 窒化物型窒素の定量について

(1) 現行の学振法による窒化アルミニウム定量法は窒化アルミニウム以外の窒化物まで窒化アルミニウムとして表示するおそれがある (資料 55)。

(2) 低炭素アルミニウムキルド鋼 20 試料についてヨウ素メタノール法、臭素メタノール法、臭素エステル法の各方法により窒化物型窒素を定量したが、ヨウ素メタノール法が最も安定した結果を示している (資料 55)。また、臭素エステル法は試料の溶解温度によつて分析値が変動しやすいことが指摘された (資料 62)。

2.5.8 その他

鉄鋼中の酸化鉄の形態と熱処理の影響 (資料 41)、リムド鋼塊中の非金属介在物の分布 (資料 53) などの報告がある。

2.6 結言および考察

鋼中の酸化物系介在物定量法としてのヨウ素メタノール法を評価するため、6 回にわたる共同実験と各所の自発的な研究を行なつた。現在までに判明した事実と問題点とを総合すればつぎのようになる。

2.6.1 判明した事実

(1) 実験室で調製した低炭素シリコンキルド鋼、およびシリコンセミキルド鋼 (C : <0.2%, S : <0.015%) について行なつたヨウ素メタノール法による酸素定量値は、V F 法による結果とよく一致し、分析精度も V F 法と同程度である。

(2) 平炉、および電気炉で溶製した低炭素鋼のうち、シリコンキルド鋼は V F 法の結果とほぼ一致したが

アルミニウムキルド鋼では窒化アルミニウムの補正を行なつても、なおVF法の酸素値よりもわずかに高値（酸素として0.001%）を示す。

(3) マンガンを1%程度と少量のクロム、モリブデンなどを含む電気炉製アルミニウムキルド鋼では、ヨウ素メタノール法による見かけの酸素換算値はきわめて高く、窒化アルミニウムの影響と考えられる。なお、高窒素鋼ではヨウ素メタノール法による窒素（窒化アルミニウム）から換算した酸化アルミニウムを差し引くと酸化アルミニウムの値が負値になることがある。

(4) ヨウ素メタノールの液温を60°Cにして低炭素キルド鋼を処理すると、いおう含有量が0.015%以下のとき残留硫化物は無視できるほど少ない。

しかし、リムド鋼試料を処理すると、VF法に比しいずれも低値（試料によりやや低めから1/4程度までの範囲）を示し、残留硫化物の補正後はさらに低値になった。FeO、MnOの溶解損失を防止するために行なつた40°C溶解法、30°C溶解法では所間の差が著しく大きくなり、脱水メタノールの使用はさらにこれを助長した。

2.6.2 問題点

(1) リムド鋼における低温溶解法、および脱水メタノールの使用は不安定な酸化物系介在物（主としてFeO、MnO）の溶解損失を防止するが、硫化物、炭化物、および鉄の溶解を不完全にし、定量結果に変動を与えることがある。

(2) リムド鋼では鋼塊ごとの性状の差異が介在物の溶解、残留に関係するので、方法を統一してもVF法との相関性がなく、得られた定量値は参考値にとどまる。

(3) アルミニウムキルド鋼における窒化物の適確な定量法がなく、窒化物による補正方法が確立されていない。

(4) 微量元素（とくに炭化物生成元素）の挙動や、これが定量値におよぼす影響などが調べられていない。

(5) 残留硫化物を定量し酸素換算値を補正するさいに、残留した硫化物の構成元素が不明なので、個々の酸化物の補正ができない。（硫化物がFeS、MnSに限定されれば酸素換算値については補正できる）

2.7 ヨウ素メタノール溶解法による鋼中の酸化物系介在物定量法（付：分離残分中の硫化物いおうの定量法）

2.7.1 要旨

試料をヨウ素メタノール溶液に浸漬し、磁気攪拌器でかきまぜながら溶解する。残分をろ過、洗浄してろ紙ごと白金ルツボに移し、強熱灰化したのち、融剤を加えて融解する。融塊を水に溶解し、その一定量を取り酸化物成分を定量する。

2.7.2 試薬および器具

(1) ヨウ素

試薬特級ヨウ素をシリカゲルを入れたデシケーター中

で乾燥しそのまま使用する。

(2) メタノール

試薬特級メタノールをそのまま使用する。ただしリムド鋼の分析では、これに金属カルシウム、または金属ナトリウムを添加して脱水、蒸留して使用することもある。

(3) ヨウ素メタノール溶液

ヨウ素35gをメタノール250mlに溶解し、ろ紙（5種C）2枚を装着したろ過器で吸引ろ過する。

(4) アルゴン、窒素

高純度アルゴン、または窒素を使用する。低純度のアルゴンは加熱したスポンジチタン層を通し精製して使用する。

(5) 試料分解容器

三角フラスコ（容量500ml）とガス流通用のガラス管2本を通したゴム栓とを組み合わせたものを用いる。その略図を図1に示すが、これに類似した装置を用いてもよい。

(6) 磁気攪拌器

(7) 攪拌子

ポリエチレンで表面を被覆したものを使用する。

(8) 恒温槽

磁気攪拌器と組み合わせて使用できる形式のものを用いる。

(9) ろ過装置

ろ紙（5種C）を2枚重ねて装着した分離型ガラスろ過器を吸引装置に連結する。分離型ガラスろ過器の例を図2に示す。

2.7.3 分析操作（備考1、2）

(1) 試料の溶解および酸化物系介在物の分離

試料（備考3）を切断して板状（厚さ1.5~2.5mm）に成型し、表面を金ヤスリで研磨する（備考4）。約5gをとりベンゼンで洗浄したのち、正確に重量をはかる。あらかじめ乾燥してある試料分解容器に攪拌子、およびヨウ素メタノール溶液を試料1gにつき50mlの割合で加え、ゴム栓をする。メタノールを入れたビンに排気管を挿入し、アルゴン（備考5）を毎分100mlの割合で約20min間通す。アルゴンを通してながらゴム栓をはずし、手早く試料を投入する。ふたたび密栓してさらに10min間アルゴンを通す。恒温槽（備考6）に浸漬し、これを磁気攪拌器上にのせて攪拌子を作動させる。温度の上昇にともないフラスコ内部の気体の一部が排気されるが、停止するのを待つて排気管の先端のゴム管をピンチコックで閉じる。試料が溶解したならば、磁石で未溶解物のないことを確認し、さらに1hr攪拌を継続する。

フラスコを流水中で室温まで冷却し、ガス導入管側のピンチコックを開き、つづいて排気管のコックを開き、ゴム栓をとり直ちに吸引ろ過する。内容物をメタノールでヨウ素の色がなくなるまで洗浄する。不溶性残分をろ紙ごと重量既知の白金ルツボに移し、灰化したのち900~

1000°C でしやく熱する(備考7). 必要あれば冷却後秤量し, その残分重量を求めておく.

(2) 残分の化学分析用原液の調製

しやく熱残留物の入っている白金ルツボに無水炭酸ナトリウム 2 g を加え, 900~1000°C で約 20 min 間融解する. 冷却後ルツボを白金皿またはポリエチレン製ビーカーに入れ, 水約 50 ml を加え湯浴上で加温して融塊を溶解し, 硫酸 (1+5) 15 ml を少量ずつわけて加え酸性溶液とする. このときマンガン酸化物のかつ色沈殿が認められたなら, 硫酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 2~3 滴を加えて分解し, 熱源からおろしてルツボをとりだす. 水洗後ろ紙 (5 種 C) を用いてろ過し, 温水で数回洗浄する. 残留物はろ紙とともに白金ルツボに入れ, 乾燥, 灰化, しやく熱する. ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて加熱融解し(備考8), 冷却してから白金皿, またはポリエチレン製ビーカーに入れ, 水約 30 ml, 硫酸 (1+5) 5 ml を加えて加温し, 融塊を溶かしてルツボをとりだす. ろ紙 (5 種 C) でろ過し, 前回のろ液とともに 250 ml のメスフラスコに移し, 水を標線まで加えて希釈する. これを残分分析用原液とする.

(3) 残分の化学分析

原液からおのおの一定量とり, 吸光光度法(備考9)によってシリカ, アルミナ, 酸化鉄, 酸化マンガン, およびその他の成分を定量する. 各酸化物成分は試料に対する重量比 (%) で表示する.

なお, 必要あれば, 各酸化物成分ごとに酸素量換算用係数を乗じて酸素相当量を求め, その総和をもつて試料中の全酸素量とすることもできる.

酸素量換算のための数式はつぎのごとくである.

$$\text{SiO}_2(\%) \times 0.5326 = \text{O}_{(\text{SiO}_2)}(\%)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) \times 0.4707 = \text{O}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}(\%)$$

$$\text{FeO}(\%) \times 0.2227 = \text{O}_{(\text{FeO})}(\%)$$

$$\text{MnO}(\%) \times 0.2255 = \text{O}_{(\text{MnO})}(\%)$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3(\%) \times 0.3158 = \text{O}_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}(\%)$$

(4) 空実験

全操作にわたって空実験を実施し, 定量値を補正する.

2.8.4 備考

(1) 本法は炭素 0.2% 以下, シリコン 0.3% 以下, マンガン 1.0% 以下, いおう 0.02% 以下を含む軟鋼中の酸化物系介在物の定量に適する. 試料中に窒化物型窒素の多い試料では正誤差を, リムド鋼においては負誤差を生ずることが多い.

(2) 残分中に残留硫化物が多い場合には, 残留硫化物を定量し, その酸素換算値から酸素定量値の補正を行なうことができる. しかし個々の酸化物成分の補正はできない.

(3) 試料は溶解速度の関係上, 板状のものに成型することが望ましい. 塊状のものは溶解所要時間が長く, またボール盤などで削った試料は表面に酸化物を生じや

すいので好ましくない.

(4) エメリペーパーを使用してもよいが, 柔らかい鋼種では金剛砂が試料に付着して異常値を示すことがある.

(5) アルゴンの代わりに高純度窒素を用いてもよい.

(6) キルド鋼, セミキルド鋼は $60 \pm 2^\circ\text{C}$ で溶解する. リムド鋼は分析目的に応じて 60°C 以下の適当な温度で溶解する. いずれの場合も定量値には溶解温度を付記する.

(7) 高温で加熱するとマンガンの一部が白金と合金をつくり, 損失して低値を示すおそれがある. なお強熱後の非金属介在物は鋼中に存在したときと形態が変わると考えられている.

(8) ピロ硫酸カリウム融解によつても消失しない残分を認めることがあるが, これは炭酸ナトリウムによる融解操作によつて微量の白金が溶損し, 硫酸ヒドロキシルアミン溶液の添加によつてマンガン酸化物を還元するときに, 白金が金属体になった不溶性残分であるからる過操作によつて除去する.

(9) 各成分の分析法の一例を次に示す.

SiO_2 : ケイモリブデン青法

Al_2O_3 : アルミノン法

FeO : O-フェナンスロリン法

MnO : 過マンガン酸法

Cr_2O_3 : ジフェニルカルバチド法

(10) 鋼中の酸化鉄には 2 種類以上の化合物が存在し酸素比も異なるが存在比率の高いウースタイトとして計算する.

2.8 付: ヨウ素メタノール溶解分離残分中の硫化物 いおうの定量法

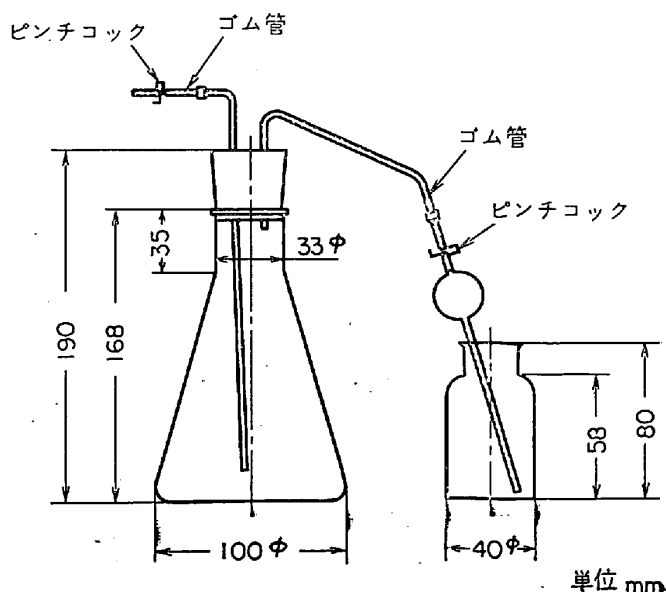


図 1 試料溶解容器 (例)

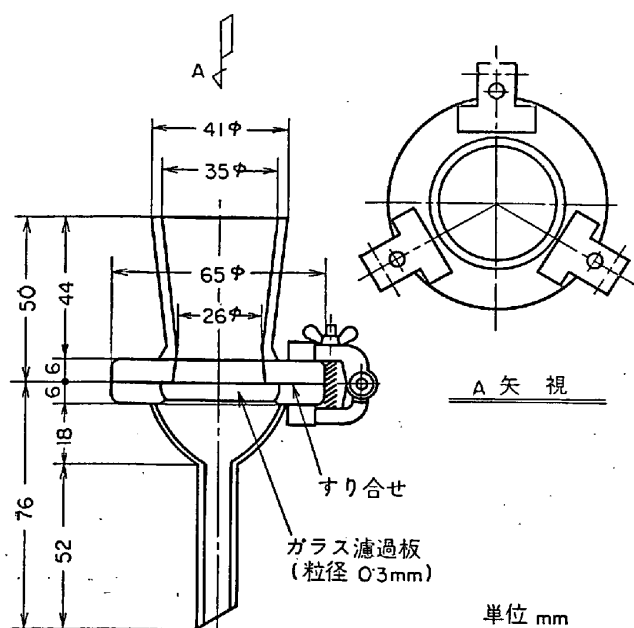


図2 分離型ガラス濾過器 (例)

2.8.1 要旨

ヨウ素メタノール分離残分を塩酸で分解し、発生した硫化水素を酢酸カドミウム吸収液に吸収させ、これにパラアミノジメチルアニリン溶液、および塩化第二鉄溶液を加え生成したメチレン青の吸光度を測定して硫化物いおうを定量する。

2.8.2 試薬および器具

(1) いおう定量装置

容量約 200 ml の丸底フラスコに塩酸注入用ロート、およびガス冷却管を付属したキャップつき硫化水素発生装置に、硫化水素ガス吸収液を入れた吸収ビン (100 ml のメスシリンダーでもよい) を連結する (図3参照)。

(2) 金属アルミニウム片

いおうを含みぬアルミニウムを、厚さ約 1 mm、長さ約 10 mm に切削したものを使用する (備考1)。

(3) 硫化水素吸収液

酢酸カドミウム $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 12 g を水 500 ml に溶解したのち、水酸化ナトリウム 0.8 g を加えて溶解し水を加えて 1 l にうすめる。この溶液は使用前によく混合する。

(4) パラアミノジメチルアニリン溶液

A. ストック溶液：水 30 ml に硫酸 (比重 1.84) 50 ml を加え冷却したのち、パラアミノジメチルアニリン硫酸 6 g 塩を加えて溶解する。この溶液は数カ月安定である。

B. 希釈溶液：ストック溶液 25 ml を硫酸 (1+1) で 500 ml にうすめる。この溶液は 2 週間安定である。

(5) 塩化第二鉄溶液

塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 g を水に溶解し 100 ml にうすめる。

(6) 標準硫化ナトリウム溶液

結晶硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 約 1.5 g を水酸化ナトリウムの小粒 3～5 粒を溶解した水 1 l に溶解する。溶液の力価はヨウ素滴定法で求める。

2.8.3 分析操作

いおう定量装置のフラスコにヨウ素メタノール法による分離残分をろ紙とともに移す。金属アルミニウム片 0.5 g を加えたのちキャップをかぶせ、水素発生装置、および酢酸カドミウム吸収液約 70 ml を入れた吸収ビンに、ガラス管、およびビニール管を用いて気密に連結する。水素発生装置より水素 (備考2) をやや激しく約 5 min 間流通し、装置内を完全に非酸化性雰囲気にする。水素の送入をやめ、注入ロートからフラスコ内に塩酸 (1+1) 30 ml を注入する。激しい反応が終わったら水素を 2～3 気泡/sec の割合で通しながら、フラスコ底部をガスバーナで約 10 min 間静かに加熱して、硫化物およびアルミニウム片を完全に分解する。加熱をやめ水素をやや激しく 5 min 間流通し、溶液中、および装置内に残留している硫化水素を完全に吸収液中に吸収させる (備考3)。水素の送入をやめ、吸収ビン導入管の付着物を水で洗い落とし、吸収ビン中にパラアミノジメチルアニリン希釈溶液を加えて沈殿を溶解し、ただちに塩化第二鉄溶液を 5～6 滴を加えてふりまぜる。溶液を 100 ml のメスフラスコに水で洗い移し、標線まで水を加えてよくふりまぜたのち、10 min 間以上放置して発色させる。この呈色溶液からピペットで正確に 10 ml (備考4) を別の 100 ml のメスフラスコに分取し、水で 100 ml にうすめよくふりまぜる。溶液の一部を 10 mm 吸収セルにとり、空実験溶液を対照にして波長 665 mμ における吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線 (備考5) からいおう量を求める。全操作を通じての空実験値を求め、いおう量を補正する。

2.8.4 備考

(1) 高純度アルミニウムは塩酸に難溶なので、製鋼作業に使用する脱酸用アルミニウム地金を削って用いるとよい。ただしこのときは空実験値を求めて補正しなければならない。

(2) 水素のかわりに高純度のアルゴン、または窒素を用いてもよい。

(3) 加熱温度が高く、また時間が長すぎると、吸収液にフラスコ内の塩酸の一部が吸収され、吸収液が透明になり酸性を示すとともに、いおう定量値が急激に減少する。

(4) 分取量はいおう含有量に応じて任意に定めるとよい。この場合、検量線は同一操作によつて作製する。

(5) 検量線の作成

標準硫化ナトリウム溶液を 0, 1, 2, 3, 4 ml をそれぞれ分解フラスコにとり、本文操作にしたがつて吸光度を測定しイおう量と、吸光度の関係曲線を求めて検量線

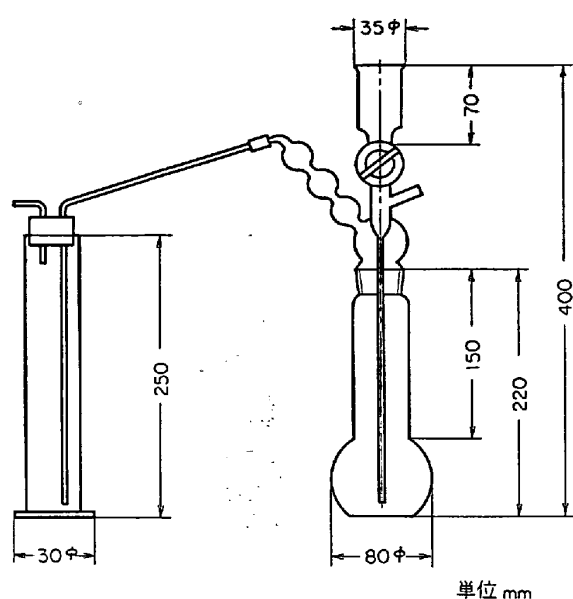


図 3 イオウ定量装置 (例)

とする。なお呈色溶液の希釈率に応じてそれぞれの検量線を作成しておく。またメチレン青の錯体は約 2 hr 安定である。

3. 酸溶解法による鋼中非金属介在物分析法

3.1 酸溶解法の問題点

酸溶解法を検討する方針を決めるために、各委員に意見を求めたが、次のような問題点が集約された。

3.1.1 鋼から介在物の分離について

- (1) 鋼種による溶解酸の影響
- (2) 溶解温度による介在物の溶解損失の程度
- (3) 試料の形状と採取量
- (4) 特殊元素(Ti, Zr etc.)含有鋼への適用
- (5) 高炭素クロム鋼における焼入効果

3.1.2 その他

- (1) 再現性、所内、所間誤差の比較
- (2) 残分分析法の感度、精度の向上
- (3) 残分の構成、組成の調査

3.2 酸溶解法の検討項目と内容

集約された問題点から、具体的な検討内容として表14に示す項目のものが選定された。

3.3 共同実験要領

共同実験は非金属介在物の分布が均一な鋼塊、あるいは鋼片から調製した試料を用い、酸溶解法による酸化物系介在物の定量は単独 2 回の繰返しを行なうことにし、その各成分ごとの所内、所間変動を求めて結果の良否の判定の資料とする。

なお、同時に真空溶融法（以下VF法）による全酸素の定量を行ない、酸化物系介在物から換算した酸素値と比較して参考とする。

3.3.1 試料およびその形状

- (1) 炭素鋼：平炉、電気炉、および転炉などで溶製した実用鋼の無偏析部から採取し、炭素含有量は 0.2～0.7% のものを対象とした。
- (2) 低合金鋼：鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会から分譲されたクロム鋼 (C: 0.2 または 1.0%, Cr

表14 酸溶解法の検討項目と内容

検 討 項 目	具 体 的 な 内 容
鋼種による適用の可否	1. 炭素鋼：炭素含有量 0.2～0.7%の試料を対象にする。(各種キルド鋼) 2. 低合金鋼：炭素含有量 0.2 or 1.0% のクロム鋼を対象とする。(Cr: 1.0%)
温硫酸法と温硝酸法の比較	同一試料により分析精度の比較
試料の形状と採取量	1. 塊状試料と削り試料の比較 2. 試料採取量の減少限度 (現学振法 100g)
介在物の溶解損失	1. 溶解酸の種類 2. 溶解温度、時間による溶損
不溶残分の分離法	1. 静置法の損失 2. 遠心分離法の条件
特殊元素添加鋼への適用	Ti, Zr, etc 添加鋼
試料の焼入効果	高炭素クロム鋼で検討
残分の化学分析法	1. SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , MnO を対象とする合成試料 2. 感度、精度の向上
そ の 他	1. 試料の化学成分および内部性状調査 2. VF 法による全酸素の定量 3. X線, E PMAなどによる残分の構成組成の調査

: 1.0%) を対象とする。

(3) 試料の形状: 試片は 25 mm の角, または径 25 mm の丸棒に鍛造したのちスケール部を削り取り, 厚さ 4~6 mm の薄板状に加工し 1 枚 15 g 程度とし, 1 回の分析にはこの 2 枚約 30 g を溶解することを原則とした。なお送付された試料は析出炭化物の固溶のための熱処理は個々には行なわずそのまま分析に供する。

3.3.2 酸溶解法の基本操作

(1) 温硫酸法 (低炭素鋼に適用)

試料 30 g (備考 1) をビーカー (容量 1 l) にはかりとり, 硝酸 (1+3) 450 ml, および硫酸 3 ml (備考 2) を加え, 95~100°C の湯浴中で全量を分解する (備考 3)。室温まで冷却し溶液を遠心分離器に移す。約 2000 rpm で 5 min 間遠心分離して残分を沈降させ上澄液をすてる (備考 4)。残分を別のビーカーに洗い移し, 液量を約 200 ml にする (備考 5)。これに硝酸 20 ml を加えてから約 80°C に加温する。そして過マンガン酸カリウム飽和溶液を二酸化マンガンの沈殿が生成するまで加える (備考 6)。約 80°C で 15~20 min 間保持して炭化物, その他を分解する。室温近くまで冷却してから, 過酸化水素水 (3%) を加え二酸化マンガンの沈殿を溶解し (備考 7), 加熱を続けて過酸化水素水を分解する。冷却後溶液を遠心分離管に移し溶液と残分とを遠心分離する。残分をもとのビーカーに移し, 水を加えて約 150 ml に希釈したのち, かきまぜながら水酸化ナトリウム溶液 (10%) を加えて中和し, その過剰 10 ml を加える (備考 8)。熱板上で約 10 min 間沸とうして, シリカゲルを溶解したのち (備考 9) 水を加えて約 150 ml にし, かきまぜて静置し沈殿を完全に沈降させる。大部分の上澄液をサイフォンを用いて静かに除去したのち, 水を加えて約 100 ml に希釈する。塩酸 10 ml, および過酸化水素水 (3%) 数滴を加え, 加温して水酸化物の沈殿を溶解する。水 150 ml を加えて静置し, ろ紙 (5 種 C) を用いてろ過し, 温水, 温塩酸 (10%), 温水の順に洗う。残分をろ紙ごと重量既知の白金ルツボに移し, 乾燥後灰化し 1 hr 強熱する。冷却後秤量しつぎの式から非金属介在物の量を算出する。

$$\text{非金属介在物 (\%)} = \frac{\text{残分重量 (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

なお, 残分の化学組成は従来の炭酸ナトリウム, およびピロ硫酸カリウム融解吸光光度法によつて行なう。検出成分は SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , Cr_2O_3 (試料の組成により TiO_2 , ZrO_2 を含める) とする。

(2) 温硫酸法 (高炭素鋼, 含クロム鋼に適用)

試料 30 g をビーカー (容量 1 l) にはかりとり, 純水 300 ml, および硫酸 45 ml を加え, 95~100°C の湯浴中で全量を分解する。以下温硫酸法に準じて操作する。

3.3.3 備考

(1) 試料はグラインダで角をおとし, エメリペーパー (100 番程度) で研磨したのち, ベンゼンで洗浄する。な

お試料は原則として塊状とする。

(2) 試料 10 g つき硝酸 (1+3) 150 ml, 硫酸 1 ml の割合で添加する。

(3) 溶解が長くかかり, 水分が蒸発したときは純水を適宜補給する。

(4) 1 回に 100 ml くらい処理できる遠心分離管を使用するのが望ましく, 上澄液を捨ててそれに未分離の液を加えるようにして繰り返せば効率が良い。

(5) 遠心分離操作で溶液を完全に除去する必要はない。かえつて少量の Fe (III) が残存するほうが, あとの操作が容易となる。

(6) 過マンガン酸カリウム溶液の使用量は鋼種によつて異なる。はじめに約 30 ml を加え, 赤紫色が消失すれば除々に添加して赤紫色を呈するようにする。

(7) 共同実験では過マンガン酸カリウム溶液処理は 1 回のみとする。

(8) この場合, Fe (III) が共存すると Fe (OH)_3 の沈殿が生成し, 中和の判定が容易となり, しかも沈殿に残分が包まれるので沈降が早くなる。 Fe (OH)_3 のないときあるいはごく少ないときには, Fe (III) を約 50 mg 加えるとよい。

(9) このアルカリ処理は, シリカゲルのほかケイ酸塩系介在物を溶解するおそれがあるので, 濃度および加温時間に注意すること。この操作は高シリコン鋼以外では 1 回でよい。

3.4 共同実験結果

3.4.1 分離残分の分析

第 1 回の共同実験結果の解析途上において, 分離残分の分析法の再検討を行なうことになり, 3 種類の合成試料によつて共同実験を実施し, その結果によつては分析法を統一することになった。その共同実験の解析結果を表 15 に, それらに関する所見を次に示す。

所見

(1) 所内精度は含有率 10% 以上では各所ともかなり良好であるとみられる。

(2) 全所平均は合成重量%, および多くの量をはかりとつた場合の分析値とよく一致している。

(3) 所間差の検定では (Fe_3O_4) 以外はかなりのカタヨリがあることを示している。この傾向は (SiO_2), (Al_2O_3) で特に大きいようである。

(4) 所間のカタヨリは分析成分の含有率と相関関係はみとめられない。

(5) 所間のカタヨリを示す原因として “分析方法自身の問題” と “分析所のクセ” が考えられるが, 分析結果からみて総体的に高目あるいは低目を示す傾向の分析所がみられること, また上記の (1), (2), (4) の結果を考えて, 後者の要因が強いようにみられる。

結論的には所間差の大小は分析方法によるものではなく, “分析所のクセ” ということになり, 各所ともそれ

表15 鋼中非金属介在物残さ分析法の共同実験用試料分析結果の総括

試 料	分 析 成 分	所内平均 最 大 値 (%)	所内平均 最 小 値 (%)	全 平 均 (%)	所内精度 推 定 値 $\hat{\sigma}_w$	所間精度 推 定 値 $\hat{\sigma}_b$	所間差の検定	
							有意水準 1%	有意水準 5%
A	SiO ₂	26.3	19.8	23.8	0.56	1.97	有	有
	Al ₂ O ₃ *	11.3	9.7	10.6	0.45	0.50		有
	Fe ₃ O ₄	7.5	4.2	5.6	0.87	0.74		
	MnO *	59.5	52.3	55.9	0.79	2.09	有	有
B	SiO ₂	16.0	13.3	15.0	0.53	0.73		有
	Al ₂ O ₃	37.5	31.8	33.8	0.54	1.71	有	有
	Fe ₃ O ₄	31.4	24.4	27.0	1.53	2.12		有
	MnO	21.9	18.2	20.4	0.65	1.04	有	有
C	SiO ₂	4.8	2.3	3.5	0.48	0.72	有	有
	Al ₂ O ₃	6.7	4.8	6.0	0.21	0.54		
	Fe ₃ O ₄	40.8	35.5	37.9	1.23	1.15		
	MnO	54.2	44.5	49.5	1.23	2.42		

* 印の項は異常値と思われるものを除いて解析した。

 $\hat{\sigma}_w$, $\hat{\sigma}_b$ の計算は JIS G 1201 による。所間差の検定は $F = V_b(\text{所内分散}) / V_w(\text{所内分散})$ を用いて行ない有意差のあるものに“有”と記した。

表16 第 1, 2 回共同実験試料の化学組成 (%)

試 料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Σ Al
日 鋼 E	0.35	0.26	0.76	0.017	0.009	0.26	0.13	0.22	0.07	0.003
日 鋼 O	0.42	0.28	0.69	0.017	0.012	0.25	0.12	0.22	0.07	0.020

E: 塩基性電気炉鋼, O: 塩基性高周波電気炉鋼

表17 第 1 回共同実験結果の総括

試 料 記 号	分 析 法	SiO ₂ (%)				Al ₂ O ₃ (%)			
		範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
日 鋼 E	温硫酸法	0.0007 ~0.0068	0.0023 ₆	0.00059	0.00126	0.0001 ~0.0008	0.0004 ₇	0.00007	0.00023
	温硫酸法	0.0012 ~0.0057	0.0021 ₂	0.00066	0.00086	0.0001 ~0.0008	0.0004 ₆	0.00022	0.00022
日 鋼 O	温硫酸法	0.0001 ~0.0184	0.0015 ₁	0.00532	0.00329	0.0024 ~0.0079	0.0056 ₆	0.00053	0.00190
	温硫酸法	0.0001 ~0.0066	0.0007 ₃	0.00137	0.00064	0.0024 ~0.0077	0.0054 ₂	0.00058	0.00160
試 料 記 号	分 析 法	酸 素 換 算 値 (%)				VF 法全酸素分析値 (%)			
		範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
日 鋼 E	温硫酸法	0.0006 ~0.0047	0.0018 ₃	0.00042	0.00086	0.0036 ~0.0077	0.0060 ₉	0.00065	0.00093
	温硫酸法	0.0009 ~0.0045	0.0016 ₅	0.00057	0.00061				
日 鋼 O	温硫酸法	0.0012 ~0.0145	0.0036 ₃	0.00248	0.00148	0.0028 ~0.0230	0.0056 ₄	0.00412	0.00348
	温硫酸法	0.0014 ~0.0064	0.0030 ₃	0.00079	0.00085				

表18 第2回共同実験結果の総括

試料記号	分析法	SiO ₂ (%)				Al ₂ O ₃ (%)				酸素換算値 (%)			
		範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
日鋼E	温硫酸法	0.0003 ~0.0026	0.0011 ₀	—	0.00071	0.0001 ~0.0006	0.0003 ₃	—	0.00020	0.0003 ~0.0018	0.0008 ₃	—	0.00049
	温硫酸法	0.0004 ~0.0018	0.0009 ₅	—	0.00051	0.0001 ~0.0005	0.0002 ₃	—	0.00014	0.0003 ~0.0015	0.0007 ₄	—	0.00044
日鋼O	温硫酸法	0.0001 ~0.0006	0.0003 ₀	—	0.00020	0.0037 ~0.0065	0.0048 ₁	—	0.00096	0.0021 ~0.0034	0.0026 ₁	—	0.00044
	温硫酸法	0.0001 ~0.0007	0.0003 ₅	—	0.00019	0.0038 ~0.0060	0.0052 ₀	—	0.00068	0.0020 ~0.0031	0.0026 ₇	—	0.00032

ぞれの方法で十分に注意して定量することになった。

3.4.2 第1, 2回共同実験

低炭素(C: <0.4%)のシリコンマンガニル鋼とアルミニウムキルド鋼の2種類を対象として温硫酸法と温硫酸法の検討を行なった。

共同実験の第1回目は1, 2の分析所の結果が異常値を示したので, 第2回も同試料を用いて共同実験を行なった。その試料の化学組成を表16に分析結果を表18に示す。

所見

酸溶解法ではSiO₂とAl₂O₃を対象とし, 参考として酸素換算値とVF法酸素分析値との比較を行なったが第1回実験の結果は1, 2の分析所の異常値のため, 所内, 所間精度ともに悪く, 試料の偏析も考えられるので再度同じ試料で実験を行なった。

第2回の実験結果は, SiO₂, Al₂O₃および酸素換算値は良好な所間精度を示した。温硫酸法と温硫酸法との比較においては, 表26のごとくF検定によれば第1回の実験結果では有意差を認めるが, 第2回の実験結果では認められない。

3.4.3 第3回共同実験

炭素含有量が0.5~0.7%の各種キルド鋼を日本鋼管八幡技研, 住友中研などから提供を受け, 温硫酸法と温硫酸法でそれぞれの非金属介在物(酸化物系)を分析した。試料の化学組成および清浄度を表19に, 分析結果を表20にそしてF検定結果を表26に示す。

所見

これらの結果によればSiO₂, Al₂O₃の分析では, 方法別による差はない。しかし残分析値から換算した酸素量とVF法による酸素定量値とはいずれの鋼種の場合も差がある。第2回共同実験と同様にSiO₂, Al₂O₃の分析値は両方法の平均値はよく一致し, 所間精度も良好である。

3.4.4 第4回共同実験

実用鋼の炭素鋼を対象とし, 鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会から分譲された試料を用いて共同実験を行なった。試料の化学組成を表21に, 分析結果を表22にそして検定結果を表26に示す。

所見

これらの結果によれば, TiおよびZrを添加した試料は方法別による差が認められ, 今後その形態などについて検討する必要がある。しかし, TiおよびZrの無添加の試料は方法別による差はなく, 平均値や所内, 所間精度など, 良好な値を得ている。これらは表26の検定結果でも明らかである。

Ti, Zrの添加試料の非金属介在物の分析法については, 神鋼中研から一部資料が提供されているが, 形態的な問題が大きいので本実験では重点としなかつた。しかし, この問題については後日解明しなければならない事項である。

3.4.5 第5, 6回共同実験

実用鋼の高炭素クロム鋼, 低炭素クロム鋼を対象とし

表19 第3回共同実験試料の化学組成と清浄度

試料	化学組成 (%)											清浄度		
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	ΣAl	N	O	A系	B系	C系
シリコンキルド鋼 (鋼管)	0.60	0.37	0.78	0.015	0.016	0.015	0.036	0.05	0.011	—	0.027	0.10	0	0
シリコンマンガニル 鋼(八幡)	0.68	0.16	0.98	0.015	0.020	—	—	0.04	—	—	—	0.100	0	0.037
アルミニウムキルド鋼 (住金)	0.63	0.31	0.63	0.019	0.024	—	0.10	0.07	<0.001	0.006	—	T 0.179 B 0.225	0	0.075 0.058

清浄度の判定はJIS G 0555による。

表20 第3回共同実験結果の総括

試料 記号	分 析 法	SiO ₂ (%)				Al ₂ O ₃ (%)			
		範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
シリコンキルド鋼	温硫酸法	0.0001~0.0011	0.0004 ₄	0.00016	0.00023	0.0015~0.0033	0.0024 ₄	0.00025	0.00040
	温硫酸法	0.0001~0.0012	0.0004 ₁	0.00010	0.00032	0.0014~0.0032	0.0024 ₉	0.00022	0.00048
シリコンマンガニキルド鋼	温硫酸法	0.0001~0.0008	0.0003 ₆	0.00007	0.00024	0.0009~0.0020	0.0014 ₅	0.00012	0.00030
	温硫酸法	0.0001~0.0006	0.0003 ₂	0.00015	0.00011	0.0009~0.0017	0.0013 ₅	0.00012	0.00024
アルミニウムキルド鋼	温硫酸法	0.0001~0.0017	0.0006 ₉	0.00017	0.00044	0.0021~0.0030	0.0024 ₀	0.00018	0.00018
	温硫酸法	0.0001~0.0015	0.0005 ₈	0.00013	0.00037	0.0012~0.0031	0.0023 ₀	0.00016	0.00052

試料 記号	分 析 法	酸素換算値 (%)				V F 法酸素分析値 (%)			
		範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
シリコンキルド鋼	温硫酸法	0.0010~0.0023	0.0014 ₅	0.00025	0.00027	0.0016~0.0052	0.0024 ₈	0.00033	0.00091
	温硫酸法	0.0010~0.0021	0.0014 ₅	0.00013	0.00032	0.0011~0.0052	0.0024 ₀	0.00031	0.00102
シリコンマンガニキルド鋼	温硫酸法	0.0007~0.0012	0.0009 ₅	0.00006	0.00017	0.0040~0.0077	0.0056 ₂	0.00073	0.00067
	温硫酸法	0.0005~0.0011	0.0008 ₇	0.00011	0.00014	0.0034~0.0077	0.0055 ₂	0.00072	0.00083
アルミニウムキルド鋼	温硫酸法	0.0010~0.0021	0.0015 ₇	0.00014	0.00030	0.0014~0.0037	0.0023 ₄	0.00040	0.00033
	温硫酸法	0.0007~0.0020	0.0014 ₈	0.00016	0.00030	0.0017~0.0037	0.0024 ₆	0.00041	0.00031

表21 第4回共同実験試料の化学組成 (%)

試料	記号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al Sol.	O (ppm)	N (ppm)	備 考
三菱	CM-7	0.46	0.36	0.76	0.011	0.024	0.11	0.020	72	48	Ti 0.035%添加
	CM-8	0.50	0.50	0.72	0.010	0.022	0.12	0.029	59	73	Zr 0.085%添加
日鋼	CN-2	0.42	0.31	0.74	0.023	0.033	—	0.014	31	78	
	CN-3	0.39	0.26	0.73	0.017	0.015	—	0.009	30	82	

鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会から分譲された試料を用いて共同実験を行なった。

第5回は鍛造のままで、第6回は生成炭化物の溶体化処理 (1100°C に再熱、油焼入れ) を行なった試料を用いた。なお、分析法としては温硫酸法のみを対象とした。

第5, 6回共同実験試料の化学組成を表23に、それぞれの実験結果を表24, 25に示す。

所見

TiO₂, ZrO₂ については第4回共同実験結果と同様に形態的なことに問題がある。SiO₂, Al₂O₃ に関しては第5回と第6回の結果では大差はないが、再焼入れを実施した試料の方が若干 SiO₂ の値が低値を示している。いずれも所内精度はよい値を示しているが、所間精度は若

干劣り“分析所のクセ”が現われている。また、V F 法による酸素分析値を参照すると試料の偏析なども考えられる。

3.5 自発研究

3.5.1 試料の採取量について

操作の簡略化のため試料を約 5g 採取し 60±1°C の湯浴中で溶解する方法が報告されている (資料 77)。

3.5.2 残分の分離法は遠心分離法に統一されたが、静置法による場合の介在物の損失について報告されている (資料 79)。

3.5.3 残分分析法の検討

合成試料による残分分析法の共同実験が行なわれ、その結果は資料 84 として報告された。結論としては“分

表22 第4回共同実験結果の総括

試料記号	分析法	SiO ₂ (%)				Al ₂ O ₃ (%)			
		範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
CM-7	温硫酸法	0.0001 ~0.0011	0.0004 ₄	0.00011	0.00033	0.0061 ~0.0108	0.0079 ₀	0.00046	0.00144
	温硫酸法	0.0001 ~0.0009	0.0003 ₃	0.00015	0.00019	0.0055 ~0.0115	0.0081 ₂	0.00074	0.00175
CM-8	温硫酸法	0.0000 ~0.0008	0.0004 ₉	0.00019	0.00008	0.0000 ~0.0017	0.0007 ₆	0.00041	0.000014
	温硫酸法	0.0001 ~0.0012	0.0004 ₁	0.00017	0.00022	0.0003 ~0.0012	0.0007 ₆	0.00023	0.00030
CN-2	温硫酸法	0.0001 ~0.0009	0.0004 ₂	0.00017	0.00025	0.0038 ~0.0120	0.0075 ₇	0.00083	0.00175
	温硫酸法	0.0001 ~0.0009	0.0004 ₃	0.00011	0.00024	0.0035 ~0.0108	0.0074 ₆	0.00062	0.00176
CN-3	温硫酸法	0.0001 ~0.0007	0.0002 ₃	0.00010	0.00012	0.0035 ~0.0119	0.0074 ₉	0.00091	0.00181
	温硫酸法	0.0001 ~0.0007	0.0003 ₆	0.00014	0.00013	0.0033 ~0.0102	0.0075 ₈	0.00088	0.00165

試料記号	TiO ₂ or ZrO ₂ (%)				酸素換算値 (%)				VF法酸素分析値 (%)			
	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
CM-7	TiO ₂ 0.0000 ~0.0046	0.0012 ₁	0.00019	0.00136	0.0032 ~0.0056	0.0045 ₁	0.00020	0.00078	0.0035 ~0.0084	0.0057 ₆	0.00039	0.00120
	TiO ₂ 0.0012 ~0.0324	0.0129 ₂	0.00323	0.00944	0.0045 ~0.0164	0.0092 ₆	0.00149	0.00369	0.0035 ~0.0084	0.0057 ₆	0.00039	0.00120
CM-8	ZrO ₂ 0.0720 ~0.1033	0.0895 ₁	0.00504	0.00646	0.0195 ~0.0273	0.0239 ₂	0.00120	0.00185	0.0035 ~0.0066	0.0046 ₂	0.00034	0.00079
	ZrO ₂ 0.0190 ~0.0475	0.0294 ₀	0.00436	0.00799	0.0053 ~0.0135	0.0082 ₇	0.00124	0.00225	0.0035 ~0.0066	0.0046 ₂	0.00034	0.00079
CN-2	—	—	—	—	0.0021 ~0.0058	0.0039 ₆	0.00042	0.00082	0.0036 ~0.0070	0.0048 ₇	0.00051	0.00094
	—	—	—	—	0.0020 ~0.0054	0.0038 ₀	0.00034	0.00076	0.0036 ~0.0069	0.0048 ₇	0.00051	0.00094
CN-3	—	—	—	—	0.0018 ~0.0058	0.0037 ₄	0.00043	0.00090	0.0035 ~0.0066	0.0047 ₀	0.00032	0.00091
	—	—	—	—	0.0019 ~0.0050	0.0038 ₄	0.00041	0.00075	0.0035 ~0.0066	0.0047 ₀	0.00032	0.00091

析所のクセ”が指摘されている。

3.5.4 非金属介在物の組成分析 (EPMA)

第1, 2回共同実験に使用したシリコンマンガンキルド鋼, アルミニウムキルド鋼中の代表的な非金属介在物について, EPMAにより組成分析を行ない, シリコンマンガンキルド鋼中の介在物に Ca, Ti の存在を認めている(資料36)。

3.5.5 介在物の溶損試験

酸溶解法による介在物の分析値が低値を示す原因を明らかにするとともに, 酸溶解法, ヨウ素メタノール法のいずれの方法にも適用困難な試料(主として合金鋼)について両方法の併用を検討している(資料88)。

3.5.6 合成シリケートの酸溶解法における溶解度

合成試料により, SiO₂が鉄またはマンガンのシリケートとして存在するとき, 温硫酸法でこれらが溶解損失する程度を検討している(資料100)。

3.5.7 残分分析法

Fe, Si, Al, Mn, Cr, Ti, Ni, V, Mo, Cu および Co など 11 成分を 0.1~1mg の試料で定量できる分析法の紹介(資料101)。

3.5.8 18-8 ステンレス鋼中の酸化物系介在物の熱履歴に伴う組成変化

非金属介在物の加熱, 鍛造および圧延加工による変化非金属介在物と鋼組成との関係についての文献を紹介し

表23 第5, 6回共同実験試料の化学組成 (%)

試料記号		C	Si	Mn	P	S	Cr	Sol. Al	Ti	Zr	O (ppm)	N (ppm)
山陽	JS-1	1.03 1.05	0.30 0.27	0.38 0.39	0.009 0.010	0.009 0.007	1.46 1.45	0.044 0.053	—	—	62.0	—
	JS-2	0.99 1.01	0.29 0.26	0.37 0.36	0.014 0.016	0.026 0.035	1.46 1.44	0.013 0.032	—	—	102.0	—
日立	JH-7	1.05	0.28	0.37	0.013	0.033	1.45	0.022	0.039	—	30	—
	JH-8	1.02	0.36	0.40	0.011	0.033	1.45	0.023	—	0.039	33	—
大同	MD-1	0.23	0.19	0.70	0.017	0.014	1.16	0.033	—	—	74	110
	MD-2	0.20	0.29	0.64	0.011	0.032	1.00	0.034	—	—	139	70
愛知	MA-7	0.21	0.33	0.73	0.016	0.020	1.18	0.019	0.060	—	56	76
	MA-8	0.21	0.29	0.74	0.014	0.026	1.20	0.051	—	0.034	—	92

ている (資料102)。

3.6 考察および結言

鋼中の非金属介在物定量法としての酸溶解法 (温硫酸法, 温硫酸法) を評価するために6回にわたる共同実験を行なった。現在までに判明した事項と問題点とを総合すればつぎのようになる。

3.6.1 判明した事項

(1) 酸溶解法は SiO_2 , Al_2O_3 など強靱な介在物しか定量できず, 残分分析値から換算した酸素値とVF法などによる酸素分析値とは一致しない。したがって, FeO , MnO を主体とするリムド鋼には適用されない。

(2) 炭素含有量 0.7% 以下の炭素鋼中の SiO_2 および Al_2O_3 の定量では温硫酸法と温硫酸法では方法別による差はない。

(3) 試料は塊状試料で約 30 g を用いたが, 十分な所内精度を得ているので, 学振法のように 100 g を採取する必要はない。

(4) 試料を酸によつて分解する場合, 時間の経過とともに介在物が溶損する傾向があるので, 可能なかぎり, 短時間で試料の溶解を完了することが望ましい。

(5) 炭化物を多く含む試料においては, あらかじめ炭化物の溶体化処理を行なうと有利である。

(6) 温硫酸法によれば, 高炭素クロム鋼 (C:1.0% Cr:1.0%) 中の SiO_2 , Al_2O_3 の分析は再現性のよい結果が得られる。

3.6.2 問題点

(1) 試料採取量を 30 g 以下とする問題

(2) Ti, Zr を添加した試料において, これらの態別定量法の確立

3.7 酸溶解法による鋼中の酸化物系介在物定量法

3.7.1 要旨

試料を硝酸, および硫酸, または硫酸で分解し, 遠心分離して得られた残分の炭化物, およびシリカゲルを硝酸, 過マンガン酸カリウム, および水酸化ナトリウムで

分解する。残分をろ過, 洗浄してろ紙ごと白金ルツボに移し, 強熱灰化したのち融剤を加えて融解する。融塊を水に溶解しその一定量を取り酸化物成分を定量する。

3.7.2 試薬および器具

- (1) 硝酸 conc および (1+3)
- (2) 硫酸 conc および (1+1)
- (3) 過マンガン酸カリウム飽和溶液
- (4) 過酸化水素水 3%
- (5) 水酸化ナトリウム 10%
- (6) 塩酸 conc および 10%
- (7) 融解剤 炭酸ナトリウム, ピロ硫酸カリウム
- (8) 試料溶解容器 ビーカ 容量 1 l
- (9) 遠心分離器
- (10) 白金ルツボ

3.7.3 分析操作

(1) 温硫酸法 (炭素鋼およびニッケル鋼に適用)
試料 30 g (備考1) をビーカ (容量 1 l) にはかりとり硝酸 (1+3) 450 ml, および硫酸 3 ml (備考2) を加え 90°C の湯浴中で全量を分解する (備考3)。室温まで冷却し溶液を遠心分離して残分を沈降させ上澄液をすてる (備考4)。全量を遠心分離したならば, 残分を別のビーカ (容量 500 ml) に洗い移し, 液量を約 200 ml にする (備考5)。これに硝酸 20 ml を加えてから約 80°C に加温する。そして過マンガン酸カリウム飽和溶液を二酸化マンガンの沈殿が生成するまで加える (備考6)。約 80°C で 15~20 min 間保持して炭化物, 有機物などを分解する。室温近くまで冷却したのち, 過酸化水素水 (3%) を加えて二酸化マンガンの沈殿を溶解し (備考7), 加熱を続けて過酸化水素水を分解する。冷却後溶液を遠心分離器に移し残分を分離する。残分をもとのビーカに移し, 水を加えて約 150 ml に希釈したのち, かきまぜながら水酸化ナトリウム溶液 (10%) を加えて中和し, その過剰 10 ml を加える (備考8)。熱板上で約 10 min 間加温して, シリカゲルを溶解したのち (備考9) 水を加えて約 500 ml にし, かき

表24 第5回共同実験結果の総括

試料記号	分析法	SiO ₂ (%)				Al ₂ O ₃ (%)			
		範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
J S-1	温硫酸法	0.0002 ~0.0010	0.0004 ₃	0.00013	0.00019	0.0039 ~0.0075	0.0059 ₄	0.00043	0.00113
J S-2	温硫酸法	0.0002 ~0.0016	0.0005 ₄	0.00025	0.00026	0.0061 ~0.0089	0.0073 ₆	0.00030	0.00089
J H-7	温硫酸法	0.0002 ~0.0009	0.0004 ₆	0.00011	0.00020	0.0023 ~0.0062	0.0049 ₁	0.00036	0.00139
J H-8	温硫酸法	0.0000 ~0.0014	0.0005 ₃	0.00015	0.00028	0.0007 ~0.0024	0.0015 ₁	0.00033	0.00059
MD-1	温硫酸法	0.0001 ~0.0033	0.0005 ₉	0.00062	0.00036	0.0038 ~0.0099	0.0072 ₇	0.00049	0.00180
MD-2	温硫酸法	0.0002 ~0.0009	0.0004 ₃	0.00014	0.00018	0.0072 ~0.0120	0.0095 ₀	0.00057	0.00147
MA-7	温硫酸法	0.0002 ~0.0010	0.0004 ₇	0.00014	0.00016	0.0047 ~0.0100	0.0078 ₁	0.00047	0.00160
MA-8	温硫酸法	0.0000 ~0.0010	0.0007 ₁	0.00096	0.00026	0.0000 ~0.0029	0.0011 ₅	0.00028	0.00081

試料記号	TiO ₂ or ZrO ₂ (%)				酸素換算値 (%)				V F 法酸素分析値 (%)			
	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
J S-1	—	—	—	—	0.0020 ~0.0041	0.0031 ₂	0.00023	0.00059	0.0027 ~0.0041	0.0034 ₂	0.00019	0.00048
J S-2	—	—	—	—	0.0031 ~0.0051	0.0038 ₇	0.00022	0.00058	0.0033 ~0.0055	0.0040 ₅	0.00019	0.00053
J H-7	TiO ₂ 0.0030 ~0.0177	0.0104 ₆	0.00143	0.00421	0.0029 ~0.0092	0.0062 ₀	0.00070	0.00178	0.0020 ~0.0048	0.0032 ₃	0.00045	0.00053
J H-8	ZrO ₂ 0.0103 ~0.0322	0.0186 ₂	0.00150	0.00645	0.0036 ~0.0098	0.0059 ₈	0.00062	0.00180	0.0014 ~0.0054	0.0035 ₁	0.00023	0.00101
MD-1	—	—	—	—	0.0027 ~0.0051	0.0038 ₄	0.00030	0.00080	0.0035 ~0.0069	0.0044 ₀	0.00052	0.00068
MD-2	—	—	—	—	0.0035 ~0.0059	0.0048 ₀	0.00028	0.00076	0.0037 ~0.0073	0.0056 ₂	0.00039	0.00113
MA-7	TiO ₂ 0.0031 ~0.0174	0.0107 ₈	0.00192	0.00363	0.0053 ~0.0116	0.0083 ₆	0.00097	0.00177	0.0037 ~0.0066	0.0049 ₉	0.00046	0.00072
MA-8	ZrO ₂ 0.0184 ~0.0312	0.0268 ₁	0.00157	0.00318	0.0064 ~0.0099	0.0081 ₁	0.00067	0.00076	0.0054 ~0.0098	0.0074 ₈	0.00041	0.00113

まぜて静置して沈殿を完全に沈降させる。大部分の上澄液をサイフォンを用いて静かに除去したのち、水を加えて約 100 ml に希釈する。塩酸 40 ml, および過酸化水素水 (3%) 数滴を加え、加温して水酸化物の沈殿を溶解する。水 150 ml を加えて静置し、ろ紙 (5 種 C) を用いてろ過し、温水、温塩酸 (10%), 温水の順に洗う。残分をろ紙ごと重量既知の白金ルツボに移し、乾燥後灰化し 1 hr 強熱する。冷却後秤量しつぎの式から非金属介在物の量を算出する。

$$\text{非金属介在物}(\%) = \frac{\text{残分重量}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 100$$

(2) 温硫酸法 (炭素鋼, クロム鋼に適用)

試料 30 g をビーカー (容量 1 l) にはかりとり、純水 300 ml, および硫酸 45 ml を加え、90°C の湯浴中で全量を分解する。以下温硫酸法に準じて操作する。

(3) 残分の化学分析

原液からおのおの一定量を取り、吸光光度法(備考¹⁰)によつて SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO およびその他の成分を定量する。各酸化物成分は試料に対する重量比 (%) で表示する。

(4) 空実験

全操作にわたつて空実験を実施し、定量値を補正する。

3.7.4 備考

(1) 試料は細目のグラインダーで角をおとし、鋳で

表25 第6回共同実験結果の総括

試料記号	分析法	SiO ₂ (%)				Al ₂ O ₃ (%)			
		範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
TS-1	温硫酸法	0.0000 ~0.0010	0.0003 ₅	0.00010	0.00029	0.0035 ~0.0075	0.0052 ₀	0.00039	0.00115
JS-2	温硫酸法	0.0000 ~0.0008	0.0003 ₁	0.00009	0.00024	0.0041 ~0.0084	0.0061 ₅	0.00061	0.00135
JH-7	温硫酸法	0.0001 ~0.0009	0.0003 ₅	0.00008	0.00025	0.0035 ~0.0069	0.0047 ₅	0.00035	0.00087
JH-8	温硫酸法	0.0000 ~0.0008	0.0003 ₅	0.00013	0.00021	0.0011 ~0.0027	0.0014 ₆	0.00019	0.00037
MD-1	温硫酸法	0.0001 ~0.0006	0.0002 ₇	0.00005	0.00019	0.0040 ~0.0098	0.0074 ₃	0.00023	0.00159
MD-2	温硫酸法	0.0001 ~0.0005	0.0002 ₃	0.00006	0.00014	0.0047 ~0.0127	0.0093 ₀	0.00059	0.00221
MA-7	温硫酸法	0.0001 ~0.0009	0.0003 ₅	0.00007	0.00025	0.0072 ~0.0109	0.0087 ₅	0.00040	0.00111
MA-8	温硫酸法	0.0000 ~0.0010	0.0003 ₃	0.00018	0.00019	0.0007 ~0.0016	0.0011 ₇	0.00015	0.00021

試料記号	TiO ₂ or ZrO ₂ (%)				酸素換算値 (%)				VF法酸素分析値 (%)			
	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$	範 囲	平均値	$\hat{\sigma}_w$	$\hat{\sigma}_b$
JS-1	—	—	—	—	0.0017 ~0.0039	0.0027 ₂	0.00020	0.00065	0.0026 ~0.0088	0.0033 ₃	0.00049	0.00300
JS-2	—	—	—	—	0.0020 ~0.0049	0.0031 ₀	0.00032	0.00072	0.0031 ~0.0054	0.0030 ₆	0.00020	0.00246
JH-7	TiO ₂ 0.0058 ~0.0338	0.0155 ₆	0.00290	0.01060	0.0054 ~0.0169	0.0088 ₈	0.00124	0.00412	0.0026 ~0.0046	0.0025 ₈	0.00012	0.00205
JH-8	ZrO ₂ 0.0107 ~0.0255	0.0154 ₇	0.00165	0.00400	0.0036 ~0.0076	0.0050 ₆	0.00040	0.00100	0.0032 ~0.0058	0.0026 ₁	0.00064	0.00204
MD-1	—	—	—	—	0.0020 ~0.0048	0.0036 ₈	0.00012	0.00077	0.0028 ~0.0070	0.0037 ₄	0.00057	0.00172
MD-2	—	—	—	—	0.0023 ~0.0061	0.0045 ₈	0.00027	0.00107	0.0048 ~0.0066	0.0046 ₁	0.00022	0.00202
MA-7	TiO ₂ 0.0016 ~0.0311	0.0160 ₀	0.00192	0.00843	0.0050 ~0.0170	0.0108 ₆	0.00087	0.00335	0.0023 ~0.0078	0.0048 ₂	0.00043	0.00216
MA-8	ZrO ₂ 0.0202 ~0.0303	0.0255 ₁	0.00141	0.00319	0.0060 ~0.0089	0.0074 ₃	0.00035	0.00081	0.0037 ~0.0086	0.0060 ₆	0.00037	0.00284

研磨したのちベンゼンで洗浄する。なお試料は原則として塊状とする。

(2) 試料 10g につき硝酸(1+3)150~250ml(鋼種により適当量), 硫酸 1ml の割合で添加する。

(3) 溶解に長時間を要し, 水分が蒸発したときは純水を適宜補給する。

(4) 遠心分離は 2000rpm で 5min 程度でよく, 上澄液を捨てては, それに未分離の液を加えて繰り返すと効率が良い。

(5) 遠心分離操作で溶液を完全に除去する必要はなく少量の Fe(III) が残存するほうがあとの操作に都合が良い。

(6) 過マンガン酸カリウム溶液の使用量は鋼種によつて異なる。はじめに約 30ml を加え, 赤紫色が消失すれば徐々に添加して赤紫色を呈するようにする。

(7) 生成した油状の有機物, および硝酸で分解されない析出物を分解するために, 過マンガン酸カリウム溶液を用いて行なう処理は, 介在物を溶損する場合があるので過度に行なわない。

(8) Fe(III) が共存すると Fe(OH)₃ の沈殿が生成し中和の判定が容易となり, しかも沈殿に残分が吸着されて, 残分の沈降が容易となる。Fe(III) のないとき, あるいはごく少ないときは Fe(III) を約 50mg 加えるといよい。

表26 温硫酸法と温硝酸法のF検定

共同実験	試料	分析法	所間差の検定 (5%)	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃
第一回	低炭素シリコンマンガンキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法		
	低炭素アルミニウムキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法	有	
第二回	低炭素シリコンマンガンキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法		
	低炭素アルミニウムキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法		
第三回	中炭素シリコンマンガンキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法		
	中炭素シリコンマンガンキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法	有	
	中炭素アルミニウムキルド鋼	温硫酸法 温硝酸法		有
第四回	中炭素鋼 CM-7	温硫酸法 温硝酸法	有	
	中炭素鋼 CM-8	温硫酸法 温硝酸法	有	有
	中炭素鋼 CN-2	温硫酸法 温硝酸法		
	中炭素鋼 CN-3	温硫酸法 温硝酸法		

$F(17, 17, 0.025) \approx 2.6$ 有: $F < F_0$

$F_0 = V_A / V_B$ 所内分散/ V_B 所間分散または V_B / V_A

V_A, V_B : 温硫酸法, 温硝酸法で大きい値を分子とする。

(9) アルカリ処理は、シリカゲルのほかにケイ酸塩系介在物を溶解するおそれがあるので、濃度および加温時間に注意しなければならない。

(10) 各成分の分析法の一例を次に示す。

SiO₂: ケイモリブデン青法

Al₂O₃: アルミノン法

FeO: O-フェナンスロリン法, KSCN 法

MnO: 過硫酸アンモニウム法

Cr₂O₃: ジフェニルカルバチド法

なお、Ti, Zr の添加鋼はこれらの元素の存在形態が明らかでないので、本法の適用鋼種から除外する。

4. 結 言

従来鋼中非金属介在物の分析法で安易な方法として、最も多く使用されているヨウ素メタノール法、および酸溶解法について、その適用鋼種、分析成分、定量範囲、および分析精度を明らかにするため共同実験を実施した。

ヨウ素メタノール法は、6回にわたる共同実験と各所

の自発的な研究結果から、実用鋼、および実験室で調製した低炭素シリコンキルド鋼は、介在物定量値から換算した酸素量と、VF法による酸素分析値とはほぼ一致したが、アルミニウムキルド鋼ではまだ問題が残されている。また、マンガンを含1%程度と少量のクロム、モリブデンを含むアルミニウムキルド鋼では窒化アルミニウムの影響と考えられるが、補正すると負の値を示した。なお、リムド鋼では溶解条件によつて FeO, MnO の溶解損失などがある。その他アルミニウムキルド鋼の AlN の補正方法が確立されていないなどの未解決の問題が残されている。

酸溶解法も6回の共同実験と各所の自発的な研究結果から、低、中炭素のシリコン、シリコンマンガン、アルミニウム各キルド鋼では、温硫酸法、温硝酸法共に SiO₂, Al₂O₃ など強靱な介在物の定量は実用に供しうることが確認されたが、FeO, MnO の溶損はひどくこれらの定量はできない。したがつてリムド鋼中の非金属介在物の定量には酸溶解法は適用されない。また、クロム鋼で炭化物の生成している試料は、焼入れにより炭化物を溶体化処理して温硫酸法によつて分析することが有効である。

問題点としては、ヨウ素メタノール法においては、残留する硫化物や、アルミニウムキルド鋼の AlN の補正方法が確立されず、酸溶解法においても、Ti, Zr を添加した試料における分析法、およびその組成による補正法などが未解決のまま残されている。

いずれにしても、両方法ともまだ検討すべき点は多く存在するが、過去3カ年にわたり行なつた12回の共同実験と、自発的研究結果を現時点において取りまとめたものである。

本小委員会としては、今後更に非金属介在物、析出物の分析法の研究を継続するので、上記の問題点についても逐次解決されるものと期待している。

終わりに本小委員会の運営について絶大なるご支援をいただいた、協会事務局、基礎共同研究会非金属介在物部会、および参加各社に感謝するとともに、前記の共同実験にあたり終始熱心の実験に従事された方々に厚く感謝の意を表する次第である。

鋼中非金属介在物分析小委員会の構成(順序不同)

小委員長	前川 静弥	株式会社日本製鋼所
委員長	後藤 秀弘	東北大学金属材料研究所
委員長	武井 格道	八幡製鉄株式会社
委員長	大倉 与三郎	富士製鉄株式会社
委員長	新見 敬古	住友金属工業株式会社
委員長	井樋田 睦	日本鋼管株式会社
委員長	成田 貴一	株式会社神戸製鋼所
委員長	岸高 寿	川崎製鉄株式会社
幹事	神森 大彦	八幡製鉄株式会社
幹事	*米山 善夫	株式会社日本製鋼所
幹事	鈴木 孝範	株式会社日本製鋼所

(*印の氏名は前任者)

参考資料

本文中に引用した資料番号は、鋼中非金属介在物分析小委員会に提出された資料の番号である。