

543.21:546.3-31:620.192.45:669.14

温硝酸法, ヨウ素・アルコール法, 臭素・エステル法および塩素 化法による鋼中の酸化物系介在物の抽出および定量に関する研究*

成田貴一**・宮本 醇***・松本 洋***

Fundamental Study on Isolation and Determination of Oxide Inclusion in Steel by Nitric Acid, Iodine-Alcohol, Bromine-Ester and Chlorination Methods

Kiichi NARITA, Atsushi MIYAMOTO and Hiroshi MATUMOTO

Synopsis:

Fundamental study on isolation and determination of oxide inclusions in steels was carried out by means of nitric acid, iodine-alcohol, bromine-ester and chlorination methods.

The results are as follows.

1. In the halogen-organic solution method, the oxide inclusions are isolated and determined by decomposing the plate-like specimen with iodine-alcohol or bromine-ester solution at their boiling points without considering the existence of sulphides and M_3C type carbides. This method is applicable to semi-killed and killed carbon steels. In bromine-ester method, decomposition of specimen is easier and faster than in the iodine-alcohol method, and sulphides in steel are decomposed perfectly.

2. In the chlorination method, the stable oxide inclusions are isolated and determined by such procedure that the plate-like specimen is decomposed directly with chlorine at 500°C , and the vaporizable chlorides are separated from the residue by heating at about 900°C , in vacuo. By use of the apparatus designed for this experiment, five specimens are able to chlorinate at the same time, and so the efficiency of operation is very improved. This method is applicable to semi-killed, killed carbon steels and low alloy steel, and its precision is comparatively high because of complete decomposition of sulphides, carbides and nitrides. On the other side, there is a fault that the oxide inclusions consisting of lower valency cation tend to decompose disproportionally in the isolation process.

3. Nitric acid method is the most simple and convenient, and can be applied to killed carbon steel and low alloy steel containing aluminum.

Further, the behavior of non-metallic inclusions in various isolation processes are examined by optical micrography, electromicrography, X-ray and electron diffractions.

(Received Mar. 25, 1969)

1. 緒 言

鋼中の非金属介在物の抽出および定量法に関しては、古くから数多くの研究がおこなわれているにもかかわらず、いまだにこれに関する統一的な見解も得られておらず、個々の方法についてもまだ標準化されていない現状にある。また一般に用いられている方法は、いずれも種々の抽出および定量法のなかから適当と考えられる方法を暫定的に選択して組み合わせたものであり、ときとして定量値に対する分析化学的意義はもちろんのこと、冶金学的意義の明確さを欠く場合がある。これは鋼中における非金属介在物(以下かんたんに介在物と記載する)の結晶構造ならびに分析化学的性質の複雑さによるものである。ところがここ数年来、無機化合物に関する結晶学ならびに微量分析化学が非常に進歩し、一方において

は鋼中の介在物の結晶構造および分析化学的性質についてもかなり明確な知見が得られるようになってきた。そうしてこのような趨勢の推移とともに、製鋼に関する物理化学的研究の1手段として、また技術および品質管理上における操業ならびに製品の評価法の1つとして、介在物分析法の重要性が再認識されるようになってきた。そこで本報においては、鋼中の介在物分析法に関する研究の一環として、温硝酸法、ヨウ素・アルコール法、臭素・エステル法および塩素化法について2,3の基本的な検討をおこない²⁾³⁾、さらにそれらの適用性について考

* 昭和42年4月, 43年9月本会講演大会にて発表
 昭和44年3月25日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	O	N
RS-12	0.03	0.02	0.32	0.009	0.015	0.03	0.04	0.10	0.007	0.0274	0.0014
SS-41	0.18	0.08	0.44	0.028	0.028	0.02	0.03	—	—	0.0134	0.0041
S 10C	0.10	0.25	0.32	0.030	0.031	0.03	0.03	—	—	0.0037	0.0036
SF-60	0.41	0.26	0.67	0.014	0.008	0.07	0.18	—	0.018	0.0044	0.0072
SCM-21	0.17	0.33	0.76	0.029	0.008	0.06	1.08	0.28	0.042	0.0045	0.0094
SCr-4	0.31	0.32	0.80	0.023	0.015	0.08	1.07	0.02	0.024	0.0036	0.0077
SNCM-2	0.20	0.17	0.54	0.018	0.016	0.48	1.77	0.23	0.022	0.0026	0.0067
SNC-2	0.33	0.32	0.54	0.019	0.011	2.65	0.83	—	0.027	0.0038	0.0078

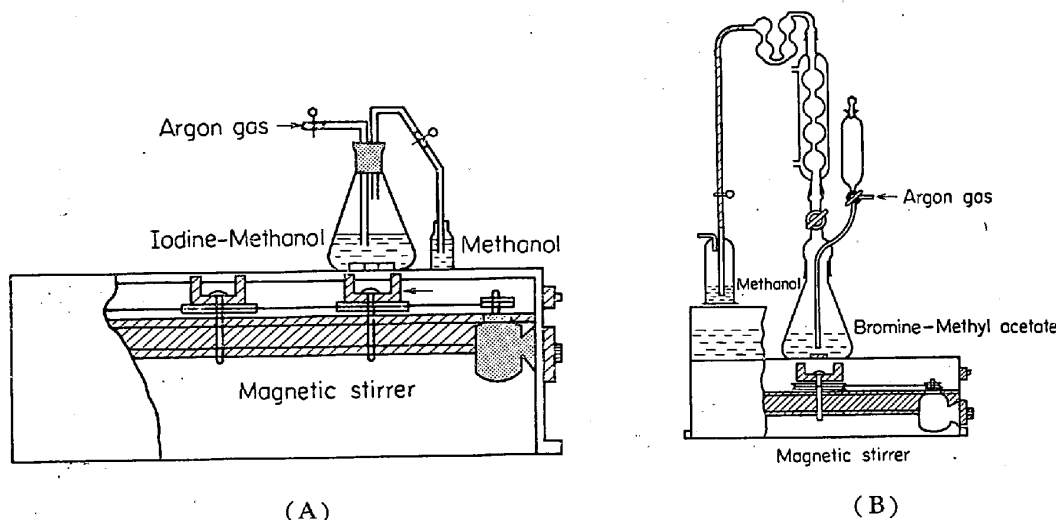


Fig. 1. Schematic representation of the apparatus for iodine-methanol method(A) and bromine-methyl acetate method(B).

察をおこなった結果をかんたんに述べる。

2. 実験方法

2.1 実験試料

試料は酸素上吹転炉および塩基性電弧炉溶製の炭素鋼および低合金鋼であり, その一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。

試料はいずれもブルームまたはビレットから, もとの鋼塊の middle 部に相当する位置より採取し, 25 mmφ に鍛伸し, 焼ならししたのち, 黒皮を切削して除いたものをを用いた。

2.2 実験方法

上記のようにして調製した試料について, まず介在物の光学顕微鏡的観察および腐食試験, X線回折, 電子線回折, EPMA による定性および定量分析をおこない, 介在物の形態, 析出状態, 結晶構造などを調べたのち, つぎのような方法にしたがつて酸化物系介在物の抽出および定量法の検討をおこなった。

(1) 温硝酸法: 適当な大きさに切断したブロック状試料約 10 g をビーカーにはかりとり, 試料 1 g について

$\text{HNO}_3(1+3)$ 25 ml を加えて加熱分解したのち, MnO_2 の沈殿が生ずるまで KMnO_4 飽和溶液を滴加し, 未分解の炭化物, 窒化物などを分解する。つぎに $\text{H}_2\text{O}_2(15\%)$ を滴加して MnO_2 を分解したのち, 溶液を煮沸して過剰の H_2O_2 を分解駆除し, 室温にまで冷却してろ過する。残渣を $\text{HCl}(1+9)$ および温水で洗浄し, さらに $\text{NaOH}(3\%)$ でよく洗浄してケイ酸ゲルをとかし去つたのち, ふたたび温水, $\text{HCl}(1+9)$, 温水で順に洗浄する。

(2) ヨウ素・アルコール法⁴⁾: 板状試料約 5 g をはかりとり, 試料 1 g について $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液 50 ml をフラスコにとり, Ar を吹込んで溶液中にとけている空気を駆除したのち, 試料を入れ, Fig. 1 (A) に示したように Ar の導入管と排出管をとりつけたゴム栓をはめ, Ar 雰囲気中で試料を磁氣的に回転させながら一定の温度下で分解する。分解が終われば, さらに同じ条件下に約 1 hr 保持したのち, 流水中で冷却し, ロ紙 (5 種 C) またはセラ・フィルターを用いてろ過し, 残渣を CH_3OH でよく洗浄する。

$\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液は I_2 35 g を脱水した CH_3OH 約 250 ml にとかし, ロ過して不溶性残渣を除いたものを使用

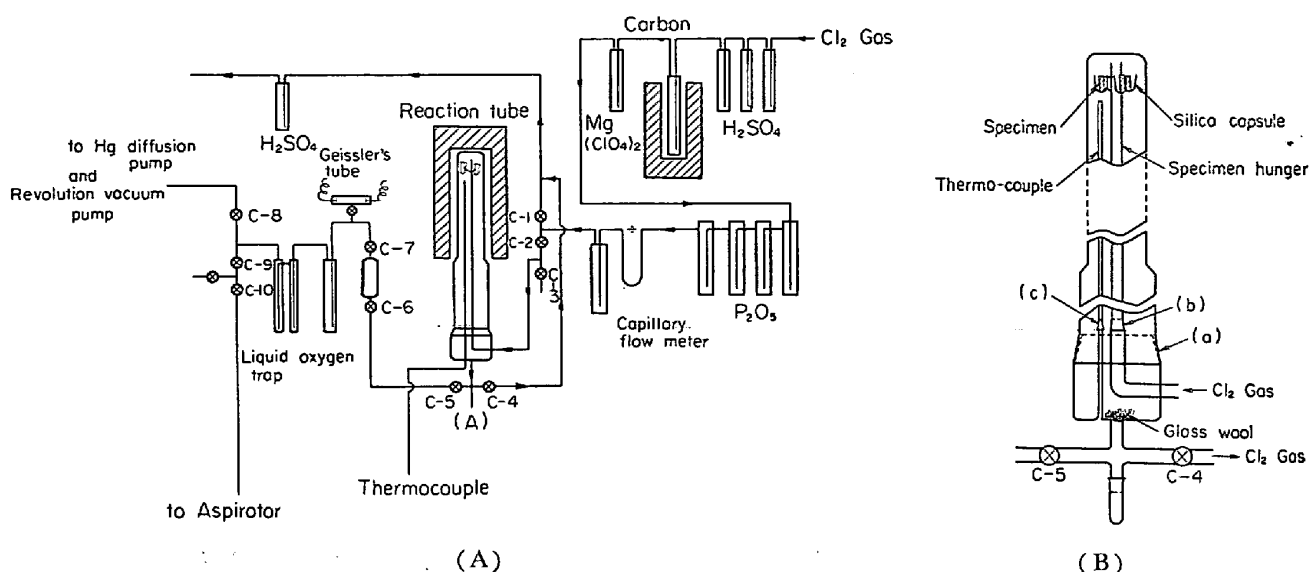


Fig. 2. Schematic representation of apparatus for chlorination and vacuum sublimation (A) and reaction tube (B).

する。

(3) 臭素・エステル法：板状試料約 5 g を Fig. 1 (B) に示したようなフラスコ内にはかりとり、試料 1 g について Br_2 3 ml, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 約 25 ml を加え、ヨウ素・アルコール法の場合と同様にして Ar 雰囲気中で試料を磁氣的に回転させながら一定の温度下で分解する。試料の分解が終われば、さらに同じ条件下で約 1 hr 処理をつづけたのち、流水中で冷却し、ろ紙 (5 種 C) またはセラ・フィルターを用いてろ過し、残渣を CH_3OH でよく洗浄する。

(4) 塩素化法：実験装置の概略を示すと Fig. 2 のとおりであり³⁾板状試料 (約 15 mm × 10 mm × 3 mm 程度) 4~5 g を石英製容器内にはかりとり、これを試料懸垂管につるしたのち石英製反応管を気密にとりつける。つぎに反応管内を 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg 圧に排気したのち、 Cl_2 を一定の速度で導入し、所定の温度に保持して試料を分解する。なお Cl_2 は粒状の C をつめた石英管 (約 950°C), conc H_2SO_4 を入れた洗気びんおよび P_2O_5 をつめた乾燥管に通して精製した。この装置によれば、試料を入れた石英製容器を 5 個 懸垂することができるので、5 個の試料を同時に処理することができる。塩素化反応が終われば、残渣が飛散しないように注意しながら緩衝バルブのコック (C-6) および (C-7) を操作して系内を 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg 圧に排気し、所定の温度に加熱して残渣あるいはその付近についている塩化物を昇華させて除く。つぎに両開き式加熱炉を開いて反応管を室温にまで放冷し、徐々に空気を導入し、注水管 (A) より水を注入して反応管下部に付着、凝縮している塩化物

Table 2. Scheme of analysis.

Residue	
Platinum crucible	
Ignition	
Fuse with Na_2CO_3	
Extract with 15 ml of H_2SO_4 (1+5) and water	
Filter and wash	
Filtrate	Residue
	Platinum crucible
	Ignition
	Fuse with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
	Extract with 5 ml of H_2SO_4 (1+5) and water
Dilute to 250 ml	
SiO_2	Cr_2O_3
Mo-Blue	Diphenylcarbazide
Al_2O_3	
Aluminon	
FeO	
O-Phenanthroline	
MnO	
Ammonium persulfate	

を洗い流したのち、反応管をはずして試料容器をとりだし、 CH_3OH を用いて残渣をろ紙上に洗い落とし、 CH_3OH でよく洗浄する。なおトラップ内に液化凝縮した Cl_2 は徐々に蒸発させながら水流ポンプで排気して除去する。

以上の各方法によつて抽出した残渣をろ紙またはセラ・フィルターとともに白金るつぽ内に移し、乾燥して灰化灼熱したのち Table 2 に示した操作にしたがつて各成分を定量する。

3. 実験結果

3.1 試料中に認められる介在物

光学顕微鏡的観察、X線回折および制限視野電子線回折結果によれば、試料中に存在する介在物の種類、形態ならびにその析出状態は鋼種すなわちその鋼の化学成分組成と精錬条件すなわち脱酸条件によつてほぼ決定され

ることがわかる。リムド鋼 RS-12 中に認められる介在物はその大部分が加工方向に伸びた MnO , $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ および $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ であり, そのほかにわずかではあるが, 小さい結晶状の $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および原料中の不純物に由来すると考えられる $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が認められた。セミキルド鋼 SS-41 中の介在物はその大半が加工方向に変形した SiO_2 , $2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ および

$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ であり, そのほかに $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ などのようなケイ酸塩および $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ が認められる。Si キルド鋼 S10C 中の介在物もほぼ同様であり, SiO_2 , 鉄・アルミノ・ケイ酸塩, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ かなるが, 酸化物系介在物は前者に比べて量的には非常に少なく, そのほかにわずかながら $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の存在が認められた。Al キルド鋼 SF-60 では Al_2O_3 , 加

Table 3. The effect of shape of sample on the determination of oxide inclusion and decomposition time with iodine-methanol and bromine-methyl acetate method.

Method	Steel	Shape	Oxide inclusion (%)					Decomposition time
			SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	Cr_2O_3	
Iodine-methanol	RS-12	Chip	0.0017	0.0084	0.0200	0.0200	0.0083	54'
		Block	0.0019	0.0079	0.0058	0.0208	0.0080	3°05'
		Circular plate	0.0020	0.0076	0.0055	0.0220	0.0083	1°15'
	SS-41	Chip	0.0157	0.0017	0.0053	0.0126	0.0005	52'
		Block	0.0160	0.0018	0.0040	0.0120	0.0006	2°49'
		Circular plate	0.0164	0.0015	0.0036	0.0122	0.0007	53'
	S 10C	Chip	0.0009	0.0032	0.0014	0.0030	0.0004	40'
		Block	0.0010	0.0036	0.0018	0.0036	0.0005	2°28'
		Circular plate	0.0010	0.0036	0.0021	0.0034	0.0005	39'
	SF-60	Chip	0.0008	0.0088	0.0040	trace	0.0064	1°13'
		Block	0.0010	0.0084	0.0034	trace	0.0059	6°45'
		Circular plate	0.0010	0.0086	0.0031	trace	0.0068	3°00'
Bromine-methyl acetate	RS-12	Chip	0.0012	0.0084	0.0200	0.0120	0.0060	18'
		Block	0.0018	0.0079	0.0048	0.0102	0.0066	1°00'
		Circular plate	0.0018	0.0079	0.0040	0.0110	0.0063	35'
	SS-41	Chip	0.0150	0.0017	0.0053	0.0109	trace	20'
		Block	0.0160	0.0018	0.0028	0.0102	trace	54'
		Circular plate	0.0158	0.0015	0.0026	0.0100	trace	31'
	S 10C	Chip	0.0008	0.0032	0.0034	trace	trace	20'
		Block	0.0008	0.0038	0.0028	trace	trace	50'
		Circular plate	0.0007	0.0036	0.0025	trace	trace	25'
	SF-60	Chip	0.0008	0.0084	0.0045	trace	0.0018	40'
		Block	0.0010	0.0082	0.0040	trace	0.0023	2°03'
		Circular plate	0.0008	0.0086	0.0036	trace	0.0025	63'
	SCM-21	Chip	0.0010	0.0061	0.0268	trace	0.0004	26'
		Block	0.0007	0.0068	0.0048	trace	0.0004	1°45'
		Circular plate	0.0008	0.0065	0.0042	trace	0.0001	41'
	SCr-4	Chip	0.0012	0.0050	0.0290	trace	0.0073	29'
		Block	0.0006	0.0052	0.0040	trace	0.0067	1°58'
		Circular plate	0.0008	0.0055	0.0046	trace	0.0050	50'
	SNCM-2	Chip	0.0005	0.0026	0.0218	trace	0.0003	25'
		Block	0.0006	0.0028	0.0036	trace	0.0004	1°52'
		Circular plate	0.0006	0.0029	0.0041	trace	0.0002	48'
	SNC-2	Chip	0.0006	0.0052	0.0240	trace	0.0002	30'
		Block	0.0007	0.0054	0.0033	trace	0.0002	2°08'
		Circular plate	0.0008	0.0053	0.0038	trace	trace	54'

* Dissolved imperfectly.

Samples taken about 4.5g in each experiment, and are decomposed at 68°C in iodine-methanol and 60°C in bromine-methyl acetate method.

Table 4. The effect of decomposition temperature on the determination of oxide inclusion with iodine-methanol method.

Steel	Decomposition temperature (°C)	Oxide inclusion (%)					Decomposition time
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	
RS-12	30	0.0024	0.0079	0.0104	0.0480	0.0080	2°39'
	60	0.0018	0.0083	0.0066	0.0249	0.0070	1°15'
	68	0.0020	0.0076	0.0055	0.0220	0.0083	1°15'
SS-41	30	0.0160	0.0014	0.0044	0.0466	0.0005	3°05'
	60	0.0159	0.0019	0.0030	0.0128	0.0007	56'
	68	0.0164	0.0015	0.0036	0.0122	0.0007	53'
S 10C	30	0.0010	0.0036	0.0016	0.0415	0.0007	2°05'
	60	0.0010	0.0038	0.0026	0.0158	0.0012	48'
	68	0.0010	0.0036	0.0021	0.0034	0.0005	39'
SF-60	30	—	—	—	—	—	—
	60	0.0009	0.0088	0.0036	0.016	0.0064	3°25'
	68	0.0010	0.0086	0.0031	trace	0.0068	3°00'

Note : Shape of sample is circular plate.

Table 5. The effect of decomposition temperature on the determination of oxide inclusion with bromine-methyl acetate.

Steel	Decomposition temperature (°C)	Oxide inclusion (%)					Decomposition time
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	
SCM-21	30	0.0008	0.0061	0.0052	trace	0.0003	2°40'
	50	0.0009	0.0063	0.0046	trace	0.0001	50'
	60	0.0007	0.0068	0.0048	trace	0.0002	41'
SCr-4	30	0.0010	0.0056	0.0045	trace	0.0080	3°54'
	50	0.0006	0.0048	0.0043	trace	0.0061	1°03'
	60	0.0008	0.0052	0.0040	trace	0.0067	50'
SNCM-2	30	0.0005	0.0026	0.0046	trace	0.0003	3°10'
	50	0.0007	0.0032	0.0034	trace	0.0001	58'
	60	0.0007	0.0028	0.0036	trace	0.0001	47'
SNC-2	30	0.0010	0.0048	0.0038	trace	0.0005	2°53'
	50	0.0006	0.0055	0.0030	trace	0.0001	1°05'
	60	0.0008	0.0054	0.0033	trace	0.0002	54'

Note : Shape of sample is circular plate.

工方向に変形したアルミノ・ケイ酸塩および (Mn, Fe)S がそのほとんど大部分を占めており、低合金鋼中の介在物は主として Al₂O₃, (Mn, Fe)O・Al₂O₃ および加工方向に変形した (Mn, Fe)S である。

3.2 ヨウ素・アルコール法および臭素・エステル法における試料の分解におよぼす試料の形状ならびに温度の影響

ハロゲン・有機溶媒法における試料の分解速度におよぼす試料の形状の影響を調べるため、せん盤またはボール盤による切粉、円板状 (23 mmφ×1.5 mm)、および直方体状 (3 mm×3 mm×7 mm) 試料を用い、さらに分解温度の影響を調べるために、ヨウ素・アルコール法で

は各試料をそれぞれ室温、60°および68°Cのもとで分解し、臭素・エステル法ではそれぞれ室温、50°および60°Cのもとで分解した。なお低合金鋼では試料の分解にかなり長時間を要するので、ヨウ素・アルコール法は適用しなかつた。それらの実験結果を示すと Table 3, 4 および 5 のとおりである。

Table 3 に示した実験結果からあきらかなように、試料の分解速度は試料の形状にいちじるしく左右され、ブロック状の試料の場合がもつともおそい。たとえばヨウ素・アルコール法によつて 68°C で分解した場合、ブロック状の Al キルド鋼では約 7 hr, Si キルド鋼, セミキルド鋼およびリムド鋼では 2.5~3 hr を要するが、円板

状および切粉試料では分解速度が比較的にはやく，Al キルド鋼では 5 hr 程度，他の鋼種では 1 hr 内外でとける．当然のことながら切粉試料のほうが円板状試料よりも分解速度ははやいが，その程度は鋼種によつてかなり異なっている．また臭素・エステル法によつて試料を分解した場合にもほぼ同様の傾向が認められるが，一般に臭素・エステル法のほうがヨウ素・アルコール法の場合に比べて試料の分解速度はかなりはやい．

酸化物系介在物の抽出および定量値におよぼす分解温度の影響を調べた結果によれば，Table 4 および 5 に示したように，鋼種および試料中に存在する介在物の形態にもよるが， SiO_2 および Al_2O_3 成分の定量値におよぼす温度の影響はほとんど認められない．後述のようにヨウ素・アルコール法においては，試料の分解温度が低い場合には硫化物の一部が残留し，FeO および MnO 成分の定量値が高くなるが，沸点近くの高い温度下で分解すればその影響をさけることができる．また Table 3 に示したように FeO 成分の定量値は，切粉試料では円板状またはブロック状試料に比べてかなり高い値を示すことがあり⁴⁾⁵⁾，その程度は鋼種，試料の硬さ，被酸化性ならびに切削条件によつても異なるが，おもに切削時における大気による試料の酸化に起因するものと考えられる．なお炭素鋼について比較すれば，一般にヨウ素・アルコール法によつて定量した MnO および Cr_2O_3 量は臭素・エステル法によつて定量した値よりも高い値を示す傾向がある．

3.3 ヨウ素・アルコール法および臭素・エステル法

における硫化物，炭化物および窒化物の影響

試料をハロゲン・有機溶媒法で処理した場合，鋼中に存在している硫化物，炭化物，窒化物などの一部が分解

されずに抽出残査中に残り，酸化物系介在物の定量値にしばしば正誤差をあたえることがある．したがつてその影響を除くためには，(1) 試料の分解に際して酸化物系介在物以外の化合物を完全に分解してしまうが，(2) 別に適当な方法を用い，これらの化合物を定量して補正するか，あるいは (3) 試料の分解に際し，あらかじめ試料を溶体化処理して炭化物や窒化物を固溶させておく，などの適当な手段を講ずる必要がある．

I はハロゲンのなかでも酸化力の弱い元素ではあるが，FeS や MnS は I によつて比較的容易に酸化される．そこでまず種々の温度下で試料を $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液で処理し，抽出残査中に残る硫化物の S 量を H_2S 発生—メチレン青吸光度法⁶⁾によつて定量し，Fe-Mn 系硫化物の分解速度を調べた．その結果の一例を示すと Table 6 のとおりであり，鋼中の Fe-Mn 系硫化物の分解速度は温度が高いほどはやく， $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液の沸点近くの温度で処理すれば，試料のとけた時点ですでに硫化物はほぼ完全に分解しており，残査中には残らないことがわかる．この点をさらに確認するため，リムド鋼およびセミキルド鋼について，ヨウ素・アルコール法で抽出した残査を光学顕微鏡で観察し，制限視野電子線回折を試みた．その結果によれば，室温下で分解して抽出した残査中には多くの針状あるいは棒状の $\alpha\text{-MnS}$ または (Mn, Fe)S の存在が認められたが， 68°C で分解して抽出した残査中には硫化物はほとんど存在せず，微細な (Mn, Fe)O· Al_2O_3 ， $\alpha\text{-SiO}_2$ (Cristobalite)，ケイ酸塩などが認められたにすぎない．

Br は I よりも酸化力の強い元素であり，試料を $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{COOCH}_3$ 溶液で処理すると，Table 6 にあわせて示したように室温下においても試料中の硫化物はほとん

Table 6. The effect of decomposition method and temperature on the extractability of sulphide inclusion.

Steel	ΣS (%)	Extractability of sulphur as sulphide inclusion (%)				
		Iodine-methanol method			Bromine-methyl acetate method	
		30°C	60°C	68°C	35°C	60°C
RS-12	0.015	80.3 81.5	2.15 2.88	trace trace	trace trace	trace trace
SS-41	0.028	33.9 —	7.38 7.31	trace trace	trace trace	trace trace
S 10C	0.031	31.6 35.8	7.90 9.00	trace trace	trace trace	trace trace
SF-60	0.008	— —	trace trace	trace trace	trace trace	trace trace

Note : Shape of sample is circular plate.

ど完全に分解し、抽出残査中には残らない。以上の実験結果より、酸化物系介在物の抽出および定量に際し、Fe-Mn 系硫化物の影響が懸念される場合にはヨウ素・アルコール法における高温分解法を採用するか、あるいは臭素・エステル法を適用すればよいことがわかる。

また Al 処理鋼の分析に際しては、ヨウ素・アルコール法および臭素・エステル法のいずれかにおいても、鋼中に析出している AlN がほとんど定量的に抽出されるので⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、 Al_2O_3 成分の定量値に大きな正誤差をあたえる。このような場合には抽出残査をうすい NaOH または Na_2CO_3 溶液で処理し、AlN を分解することによつてかんたんにその影響を除くことができる。なお試料の分解に使用する有機溶媒中にはしばしば水分が含まれており、とくに市販の $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (水分：約 0.3%) 中には CH_3OH (水分：約 0.02%) 中の 10 数倍の水分が含まれていることがある。このような試薬を用いて Si 量の多い鋼や Al 処理鋼を分解すると、生じた SiX_4 や AlX_3 (X：ハロゲン元素) が加水分解してケイ酸、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ などを生成し、 SiO_2 および Al_2O_3 成分の定量値にかなり大きい誤差をあたえる。したがつて有機溶媒の脱水およびその保存には十分気をつけなければならないことはいうまでもないが、試料の分解操作中にもちよつとした不注意により思わぬ水分の混入をきたすことがある。こうした場合でも、前記のように抽出残査をうすいアルカリで処理することにより、加水分解生成物による影響を完全に除くことができる。したがつてヨウ素・アルコール法または臭素・エステル法による酸化物系介在物の抽出および定量に際しては、残査のアルカリ処理は重要な操作の 1 つであるといえる。

炭化物や窒化物の影響を除く 1 つの手段として、試料をあらかじめ溶体化処理したのち、分解に供する方法もあるが、鋼種によつては酸化物とくに SiO_2 および MnO 成分の定量値に異常をきたすことがある。この現象は (1) ヨウ素・アルコール法の方が臭素・エステル法よりも顕著であること、(2) 温硝酸法や塩素化法では認められないこと、また (3) 試料を溶体化処理することによつて、マトリックスの化学的安定度が増し、試料の分解速度が非常におそくなること、などからハロゲン・有機溶媒法に付随した 1 つの欠点であると考えられる。しかしながらこの現象は Si 量の比較的が多い試料に起こりやすく、したがつて鋼の溶体化処理による化合物の変化あるいは Si や Mn の再結合についても再検討をおこなう余地がある。

さらに硫化物や窒化物に対する補正法としては、同様

にして別に試料を分解し、抽出残査中より硫化物型の S 量ならびに窒化物型の N 量を定量して補正し、酸化物成分の量を求めることができる。この方法はリムド鋼、セミキルド鋼、Al キルド鋼などにしばしば適用されるが、補正する化合物の分子種をあらかじめ明確にしておく必要がある。

3.4 塩素化法による酸化物系介在物の抽出条件に関する検討

塩素化法に使用する試料は分析精度の点から 4~5 g が適当である。また本装置の試料容器の大きさから寸法上の制限があるわけであるが、なるべく表面積の大きい試料を用いた方が分解速度がはやいので、本実験では $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 程度の板状試料を使用することにした。

まず塩素化法における試料の分解速度と Cl_2 の流量との関係を調べるため、できるだけ同じ形状になるように加工して調製した試料約 5 g をとり、 400° および 500°C の温度下で Cl_2 の流量を 300, 400, 500 および 600 ml/min にかえ、それぞれの場合について 2 hr 塩素化をおこない、試料の減量を求めた。その結果の一例を示すと Fig. 3 のとおりであり、 400° および 500°C のいずれの温度下においても、 Cl_2 流量が約 500 ml/min の場合に試料の分解量は極大値を示している。このことは本装置においては、 Cl_2 流量が約 500 ml/min になると試料表面の Cl_2 分圧が定常値に達し、さらに流量が増すと Cl_2 の予熱が不十分になり、かえつて反応速度の低下をきたすことを示していると考えられる。また流量を 600 ml/min 以上にすると Cl_2 の精製が不完全になり、しばしば反応管上部の内壁に Fe_2O_3 の付着が認められた。酸化物系介在物の定量値と Cl_2 流量との関係を示すと Table 7 のとおりであり、 Cl_2 流量が 400 および 500 ml/min

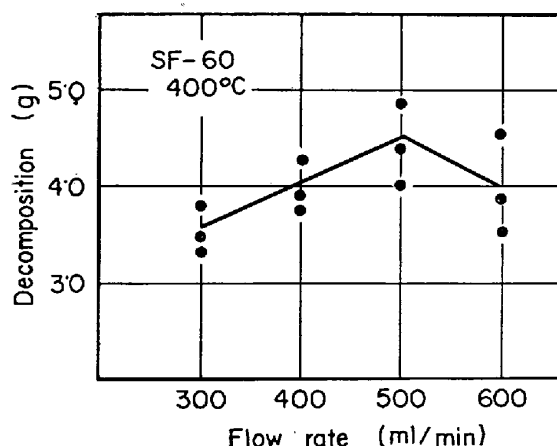


Fig. 3. The relationship between the decomposition and chlorine flow rate.

Table 7. The effect of chlorine flow rate on the determination of oxide inclusion.

Steel	Flow rate (ml/min)	Oxide inclusion (%)				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃
RS-12	700	0.0017 0.0013 0.0014	0.0037 0.0068 0.0058	0.0047 0.0025 0.0024	trace trace trace	0.0045 0.0052 0.0050
	Mean	0.0015	0.0054	0.0032	trace	0.0049
	500	0.0016 0.0016	0.0062 0.0066	0.0044 0.0038	0.0007 0.0009	0.0046 0.0048
	Mean	0.0016	0.0064	0.0041	0.0008	0.0047
	400	0.0017 0.0018	0.0052 0.0070	0.0041 0.0036	0.0005 0.0006	0.0049 0.0058
	Mean	0.0018	0.0061	0.0039	0.0006	0.0054
SS-41	700	0.0119 0.0146 0.0143 0.0173	0.0015 0.0014 0.0010 0.0010	0.0048 0.0053 0.0041 0.0037	trace trace 0.0018 0.0025	0.0010 0.0009 0.0005 0.0006
	Mean	0.0145	0.0012	0.0045	0.0011	0.0008
	500	0.0179 0.0188	0.0016 0.0017	0.0047 0.0042	0.0028 0.0040	0.0004 0.0003
	Mean	0.0184	0.0017	0.0045	0.0034	0.0004
	400	0.0198 0.0164	0.0019 0.0020	0.0052 0.0055	0.0012 0.0017	0.0005 0.0005
	Mean	0.0181	0.0020	0.0054	0.0015	0.0005

の場合には定量値はよく一致しているが，流量が 700 ml/min になると Cl₂ 純度の低下や残渣の飛散などにより，定量値における変動が大きくなり，概して低い平均値を示す傾向がある。

つぎに酸化物系介在物の定量値におよぼす分解温度の影響を調べるため，Cl₂ 流量を約 450 ml/min に保ち，温度を 350°，400° および 500°C に保持して試料を塩素化した。なおこの実験では比較的に不安定な酸化物すなわち MnO 成分の挙動と Cr 炭化物の挙動をあわせて調べるため，実験室的に調製した Mn 鋼および Mn-Cr 鋼を用いた。その実験結果を示すと Table 8 のとおりであり，350°～500°C の範囲内で SiO₂，FeO および Cr₂O₃ 成分の定量値におよぼす分解温度の影響はほとんど認められないが，MnO 成分の定量における変動はやや大きい。Fockel, Gautsch⁹⁾らによれば，Cr 炭化物は約 300°C から Cl₂ と反応しはじめるといわれており，また本実験においても 350°～500°C における塩素化後の抽出残渣中には炭化物の存在はほとんど認められず，その

分解生成物の無定形 C が認められるにすぎない。したがって炭素鋼および低合金鋼中に存在するような炭化物は，少なくとも 400°C 以上の温度下で塩素化することによつて完全に分解されると考えられる。以上のような検討結果にもとづいて，本研究においては Cl₂ の流量を約 450 ml/min とし，約 500°C の温度下で試料を塩素化することにした。このような条件下における試料の分解所要時間は約 6 hr である。

塩素化後の残渣あるいは試料容器中には，試料の分解生成物である種々の塩化物がかなり付着して残留している。したがって残渣の抽出にさきだち，これらの塩化物を分離除去しなければならない。一般に金属の塩化物は高温下でかなり高い蒸気圧を示すので，低下下で加熱し，塩化物を昇華させて除くことが可能であり，塩素化法の場合にはこのような物理的な分離法を用いたほうが酸や錯化剤を使用する化学的な洗浄法に比べて介在物の損失が少ないと考えられる。そこで参考までに種々の塩化物について，最近の熱力学的数値¹⁰⁾¹¹⁾より蒸気圧を計算し

Table 8. The effect of chlorination temperature on the determination of oxide inclusion.

Specimen No	Temp. (°C)	Oxide inclusion (%)			
		SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃
No 5	350	0.0192 0.0203	0.0030 0.0037	0.0027 0.0020	— —
	400	0.0220 0.0216	0.0035 0.0030	0.0010 0.0029	— —
	500	0.0214 0.0226	0.0036 0.0032	0.0031 0.0020	— —
No 8	350	0.0170 0.0161	0.0063 0.0066	0.0061 0.0072	— —
	400	0.0164 0.0167	0.0056 0.0063	0.0055 0.0071	— —
	500	0.0159 0.0155	0.0068 0.0060	0.0087 0.0060	— —
No 9	400	0.0085 0.0073	0.0043 0.0049	0.0004 0.0006	0.0007 0.0009
	500	0.0075 0.0079	0.0055 0.0054	0.0008 0.0006	0.0007 0.0010

No 5: 0.5%C, 0.2%Si, 0.8%Mn

No 8: 1.9%C, 0.1%Si, 0.8%Mn

No 9: 0.5%C, 0.3%Si, 0.6%Mn, 1.6%Cr

て求めた結果を示すと Fig. 4 のとおりであり, Fe, Al, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W などの塩化物はかなり高い蒸気圧を示すので容易に昇華させて分離することができるはずである. このような考えにもとづいて, 本研

究では塩素化後の塩化物の分離に際しては約 10^{-4} mm Hg 圧下で約 900°C に加熱し, 塩化物を昇華させて除くことにした. なお低合金鋼ならびに上記の実験に用いた Mn-Cr 鋼について検討をおこなった結果によれば, 従来比較的に分離しがたいといわれていた Cr の塩化物でも約 900°C , 10^{-4} mmHg 圧下で残渣を数分間処理することにより, ほとんど完全に系外に分離除去されることを認めた. しかしながら種々の低合金鋼中の Cr 量を考慮して, 少なくとも 20 min 間処理をつづけることにした. この分離操作に際し, あまり急速に温度をあげると塩化物が急激に昇華し, それにとまなつて残渣の一部が飛散するおそれがあり, このような現象は Cr, Ni などの多い合金鋼ほど顕著である. したがって最初徐々に温度をあげ, いったん $600^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ でしばらく保持したのち, 最終温度まで昇温することが望ましい. また塩素化にさきだち, 試料をあらかじめ溶体化処理しておけば, 塩素化後の無定形 C の骨格がかなり堅固であり, 抽出残渣が飛散しにくくなる.

3.5 塩素化法における窒化物の影響

Cl は I や Br よりもさらに酸化力の強い元素であり, 試料を Cl_2 気流中で加熱すると鋼中に存在するたいの硫化物, 炭化物および窒化物は容易に分解される. ところが KOCH, SAUER ら¹²⁾は種々の窒化物について Cl_2 に対するその挙動を調べ, AlN , BN , Si_3N_4 などの窒化物は 300°C で 3 hr 加熱しても分解せず, 非常に安定であると述べている. このように AlN が Cl_2 に対してきわめて安定な化合物であれば, 塩素化法によつて Al 処理鋼中の酸化物系介在物を抽出定量する場合, AlN が抽出残渣中に残り, Al_2O_3 成分の定量値に大きな誤差をあたえるおそれがある. そこでこの AlN の影響を調べるため, Al 0.33% を含む炭素鋼 S 20C 鍛伸材を 1200°C で 2 hr 加熱して水冷し, さらに 750°C で 16 hr 保持して AlN を十分に析出させたのち水冷し, これより試料を採取して酸化物系介在物の抽出定量をおこなった. その結果を示すと Table 9 のとおりであり, 温硝酸法, 塩素化法ならびにその抽出残渣をさらにアルカリ溶液で処理する方法によつて求めた Al_2O_3 成分の定量値は分析誤差の範囲内でよく一致している. したがって AlN は約 500°C での上記塩素化条件下でほぼ完全に分解されると考えられる.

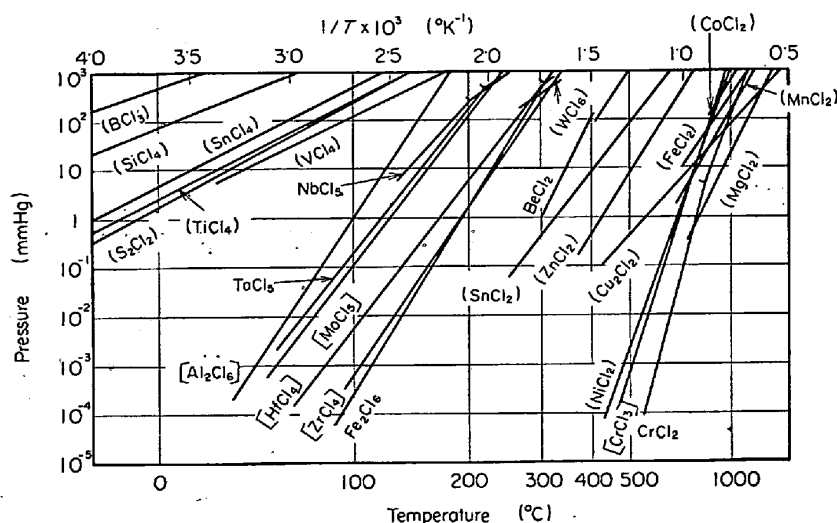


Fig. 4. Vapor pressure of various chlorides.

Note: The formula enclosed in square bracket denotes the solid chloride, and the formula in round bracket, the liquid chloride. Non-bracket formula denotes both the solid and liquid chloride.

Table 9. Determination of oxide inclusion in steel containing 0.0111% AlN.

Extraction method	Oxide inclusion (%)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
Chlorination	0.0005	0.0109	0.0014
Chlorination *	0.0007	0.0119	0.0010
Nitric acid	0.0003	0.0114	0.0005

* Treated the residue with hot NaOH (3%)

3.6 各種分解法による酸化物系介在物の抽出定量結果の比較

炭素鋼について温硝酸法，ヨウ素・アルコール法，臭素・エステル法および塩素化法，また低合金鋼について温硝酸法，臭素・エステル法および塩素化法による鋼中の酸化物系介在物の抽出定量をおこなった結果を示すと Table 10 のとおりである。

温硝酸法は他の方法と目的を若干異にし，抽出される酸化物の分子種も異なるので，リムド鋼やセミ・キルド鋼については他の方法と同一に比較することはできないが，このような点を考慮すれば，いずれの方法を用いても試料中の Al₂O₃ および SiO₂ 成分はかなり正確に抽出定量することができ，キルド鋼に対してはよく一致した結果が得られる。

FeO, MnO および Cr₂O₃ 成分については問題がかなり複雑であり，たとえば FeO 成分はヨウ素・メタノール法，臭素・エステル法および塩素化法ではそのかなりの量が抽出され，定量値はかならずしも一致していないが，同程度の値を示している．ところが温硝酸法による FeO 成分の定量値は非常に低く，したがって温硝酸法では FeO, (Fe, Mn)O あるいは FeO-SiO₂ 系の比較的に不安定な酸化物は容易に分解され，(Fe, Mn)O·Al₂O₃, 3(Mn, Fe)O·Al₂O₃·3SiO₂ のように HNO₃(1+3) にと

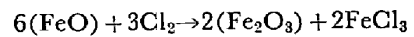
Table 10. Comparison of oxide inclusions extracted by nitric acid, iodine-methanol, bromine-methyl acetate, and chlorination methods.

Steel	Extraction method	Oxide inclusion (%)					O _{calc.} (%)	O _{VF} (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃		
RS-12	Nitric acid	0.0009	0.0083	0.0007	0.0007	0.0056	0.0066	0.0274
	Iodine-methanol	0.0020	0.0076	0.0055	0.0217	0.0080	0.0127	
	Bromine-methyl acetate	0.0014	0.0089	0.0048	0.0102	0.0066	0.0104	
	Chlorination	0.0018	0.0062	0.0046	0.0005	0.0048	0.0065	
SS-41	Nitric acid	0.0155	0.0008	0.0004	0.0060	trace	0.0102	0.0134
	Iodine-methanol	0.0164	0.0016	0.0036	0.0122	0.0007	0.0132	
	Bromine-methyl acetate	0.0159	0.0018	0.0028	0.0102	trace	0.0123	
	Chlorination	0.0172	0.0014	0.0051	0.0038	0.0002	0.0118	
S 10C	Nitric acid	0.0008	0.0029	0.0001	trace	trace	0.0018	0.0037
	Iodine-methanol	0.0010	0.0036	0.0021	0.0034	0.0005	0.0037	
	Bromine-methyl acetate	0.0010	0.0036	0.0028	trace	trace	0.0029	
	Chlorination	0.0010	0.0032	0.0025	trace	trace	0.0026	
SF-60	Nitric acid	0.0007	0.0086	0.0002	trace	trace	0.0046	0.0044
	Iodine-methanol	0.0010	0.0086	0.0031	trace	0.0068	0.0074	
	Bromine-methyl acetate	0.0010	0.0082	0.0040	trace	0.0022	0.0060	
	Chlorination	0.0013	0.0085	0.0037	trace	0.0002	0.0054	
SCM-21	Nitric acid	0.0006	0.0069	0.0002	trace	trace	0.0036	0.0045
	Bromine-methyl acetate	0.0007	0.0068	0.0048	trace	0.0002	0.0047	
	Chlorination	0.0009	0.0062	0.0048	trace	trace	0.0045	
SCr-4	Nitric acid	0.0005	0.0048	0.0002	trace	trace	0.0028	0.0036
	Bromine-methyl acetate	0.0008	0.0052	0.0040	trace	0.0067	0.0052	
	Chlorination	0.0008	0.0045	0.0051	trace	trace	0.0037	
SNCM-2	Nitric acid	0.0009	0.0032	0.0001	trace	trace	0.0020	0.0026
	Bromine-methyl acetate	0.0007	0.0028	0.0036	trace	0.0001	0.0025	
	Chlorination	0.0007	0.0026	0.0050	trace	trace	0.0027	
SNC-2	Nitric acid	0.0008	0.0059	0.0002	trace	trace	0.0033	0.0038
	Bromine-methyl acetate	0.0008	0.0054	0.0033	trace	0.0002	0.0042	
	Chlorination	0.0009	0.0051	0.0044	trace	trace	0.0038	

Samples are decomposed at 68°C in iodine-methanol method and at 60°C in bromine-methyl acetate method.

けない安定な酸化物を構成する FeO 成分のみが抽出されるものと考えられる。また FeO は Cl_2 に対して比較的に不安定な化合物であり、塩素化法においては次式に示したような反応によつて Cl_2 により酸化され、 Fe_2O_3

を生成する¹³⁾。事実、本実験においても塩素化法によつ



て抽出した残渣中には、 Fe_2O_3 の存在することがX線回折によつて確認された。この Fe_2O_3 が上式のような反応

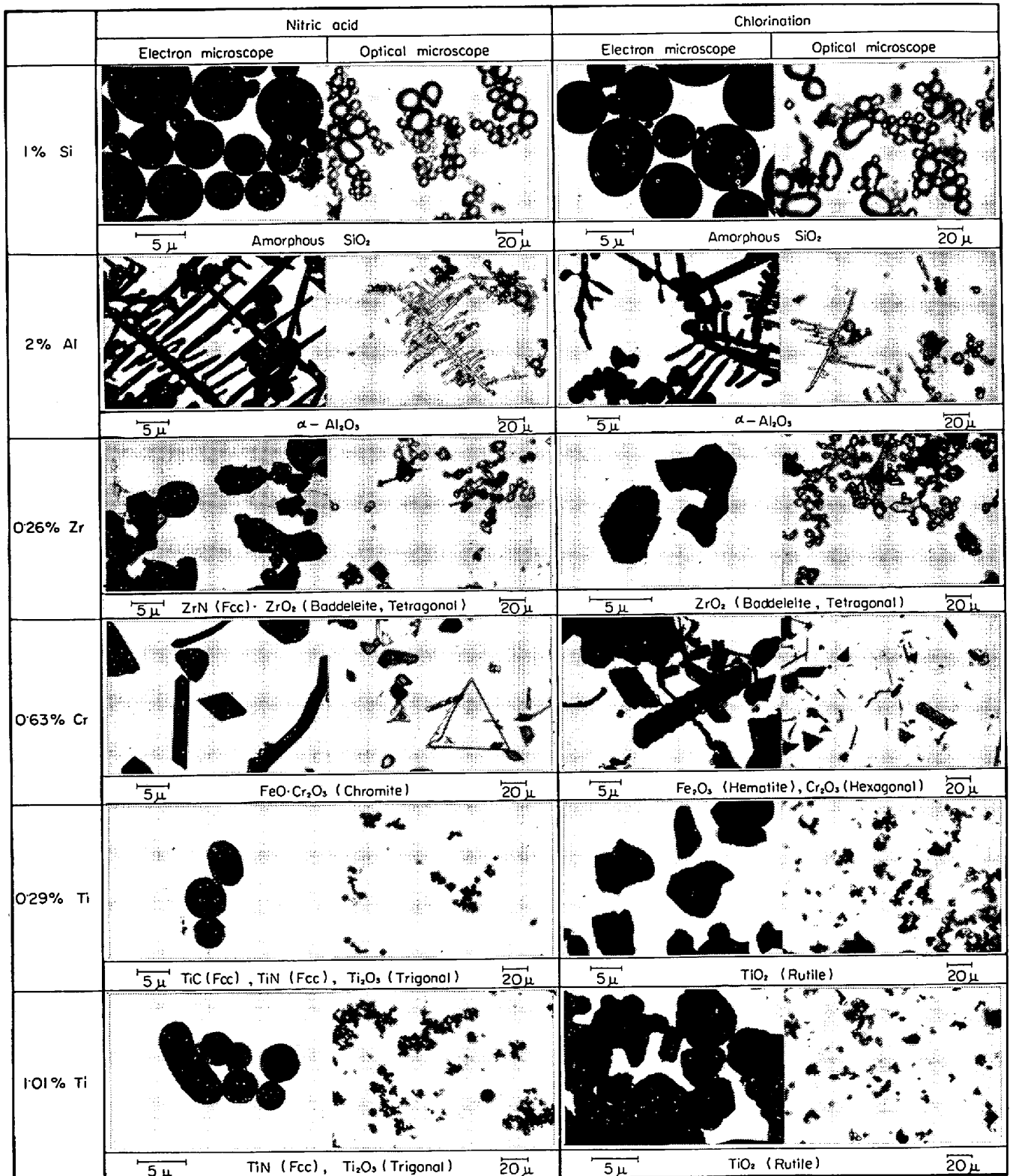


Photo. 1. Microscopic observation of residue extracted by nitric acid and chlorination method.

Table 11-(1) Isolation of non-metallic inclusion in iron and steel.

Steel	Rimmed steel	Semi-killed steel	Si-killed steel
Non-metallic inclusion and precipitation	MnO, (Mn, Fe)O (Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ (Mn, Fe)O·SiO ₂ (Mn, Fe)O·Cr ₂ O ₃ (Mn, Fe)S	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ MnS(Mn, Fe)S (Fe, Mn) ₃ C	SiO ₂ , (Mn, Fe)O·SiO ₂ 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ (Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ MnS, (Mn, Fe)S (Fe, Mn) ₃ C
Nitric acid method	(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ (Mn, Fe)O·SiO ₂ † (Mn, Fe)O·Cr ₂ O ₃	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ † 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ † 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ † 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ † 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ (Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃
Iodine-alcohol method and alkali solution treatment	MnO*, (Mn, Fe)O* (Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ (Mn, Fe)O·SiO ₂ (Mn, Fe)O·Cr ₂ O ₃ (Mn, Fe)S**	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ MnS**, (Mn, Fe)S** (Fe, Mn) ₃ C**	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ MnS**, (Mn, Fe)S** (Fe, Mn) ₃ C**
Bromine-ester method, and alkali solution treatment	MnO*, (Mn, Fe)O* (Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ (Mn, Fe)O·SiO ₂ (Mn, Fe)O·Cr ₂ O ₃	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂
Chlorination method, and vacuum heating treatment	MnO***, (Mn, Fe)O*** (Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ *** (Mn, Fe)O·SiO ₂ *** (Mn, Fe)O·Cr ₂ O ₃ ***	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ *** 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ *** 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	SiO ₂ (Mn, Fe)O·SiO ₂ *** 2(Mn, Fe)O·SiO ₂ *** 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂

によつて生成するものとすれば, 当然 FeO 成分の定量値に負の誤差をあたえることが予想されるが, 抽出精度ならびに分析誤差は許容される範囲内でヨウ素・アルコール法および臭素・エステル法は同程度の値が得られている。これは FeO, (Fe, Mn)O あるいは FeO-SiO₂ 系酸化物の結晶の表面が Cl₂ によつて酸化され, Fe₂O₃ 層を形成して結晶内部の酸化が抑制される結果であると考えられる。

リムド鋼およびセミキルド鋼における MnO 成分の定量値はヨウ素・アルコール法がもつとも高く, 臭素・エステル法がこれについて高い値を示すが, 温硝酸法および塩素化法による値はきわめて低い。これはリムド鋼やセミキルド鋼においては酸化物型の Mn はその大部分が MnO または (Mn, Fe)O を形成しており, そのほかに (Mn, Fe)O·Al₂O₃, 3(Mn, Fe)O·Al₂O₃·3SiO₂ などの複塩やケイ酸塩として存在しており, 前者は化学的にそう安定な化合物ではなく, したがつてその抽出率は鉍酸やハロゲンの酸化力および温度によつていちじるしく左右され, ヨウ素・アルコール法や臭素・エステル法では

かなり抽出されるが, 温硝酸法や塩素化法ではほとんど完全に分解され, 後者の安定な複塩やケイ酸塩だけが抽出される結果であると考えられる。

Cr₂O₃ 成分の定量値は温硝酸法と塩素化法とにおいてはほぼ一致しており, また低合金鋼試料では Cr₂O₃ 成分がほとんど抽出定量されていないことから, これらの低合金鋼については Cr 炭化物の分解および塩素化後の Cr 塩化物の分離にはほとんど問題がないといえる。しかしながらヨウ素・アルコール法および臭素・エステル法においては, Cr₂O₃ 成分の定量値がかなり高い値を示す傾向があり, これは Cr 炭化物 (M₃C型) が比較的分解されにくく, 抽出残査中に残るためであると考えられる。なおリムド鋼がもつとも高い値を示しているが, これは主として製鋼原料に由来する Cr の酸化物であると推察される。以上に述べたように各方法ともそれぞれ一長一短があり, また適用する鋼の種類によつて酸化物系介在物の抽出定量結果の意義も異なるが, 方法自体の抽出精度ならびに再現性はいずれも比較的に良好である。なお参考までに真空融解法によつて定量した O 量と酸化

Table 11-(2)

Al-killed steel	Low alloy steel	Si(1%)-iron	Al(1%)-iron
Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{MnS}, (\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$	Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{MnS}, (\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ AlN	SiO_2 FeS Fe_3C Si_3N_4	Al_2O_3 FeS Fe_3C AlN
Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	SiO_2 Si_3N_4^*	Al_2O_3
Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{MnS}^{**}, (\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}^{**}$ $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}^{**}$	Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{MnS}^{**}, (\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}^{**}$ $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}^{**}$	SiO_2 FeS Fe_3C^{**} $\text{Si}_3\text{N}_4^{**}$	Al_2O_3 FeS^{**} Fe_3C^{**}
Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	SiO_2 Si_3N_4	Al_2O_3
Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Al_2O_3 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{***}$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{***}$	SiO_2	Al_2O_3

物系介在物の分析結果より計算によつて求めた O 量を Table 10 の右欄に示した。

3.7 試料の分解過程における2,3の酸化物の変化

温硝酸法, ヨウ素・アルコール法, 臭素・エステル法および塩素化法について, 試料の分解過程における介在物の変化を調べるため, タンマン炉を用いて Si, Al, Ti, Zr および Cr を含む Fe-M-C-N-O 系試料を溶製し, 上記の諸法によつて試料を分解し, 介在物を抽出して, 光学顕微鏡および電子顕微鏡による観察ならびに X 線および電子線回折による結晶構造の解析を試みた。その結果の 1 例を示すと Photo. 1 のとおりである。これらの試料中に存在する介在物はいずれも比較的安定な化合物であり, 酸化物は $\text{HNO}_3(1+3)$, $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ および $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{COOCH}_3$ 溶液にはほとんど作用されず, ほぼ定量的に抽出されるが, 塩素化法によつて抽出した場合には酸化物の一部に質的な変化が認められる。 SiO_2 , Al_2O_3 および ZrO_2 は Cl_2 によつてほとんど作用されないが, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ は Fe_2O_3 と Cr_2O_3 に分解し, この場合 FeO 成分の定量値も温硝酸法の 0.03% に比べて 0.024% に

低下している。また Ti_2O_3 は TiO_2 に, $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ と TiO_2 に分解する。すなわち比較的安定な遷移元素の酸化物でも, それを構成する金属元素が低原子価状態にある場合には, 前述の FeO の場合と同様に disproportionation する。Al, Ti, Zr および Cr の窒化物は水分を含まない $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ および $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{COOCH}_3$ 溶液にはほとんど作用されないが, M_3C 型炭化物および硫化物は徐々に分解し, 沸点近くの温度下では容易に分解して無定形 C および S とそれぞれの金属元素のハロゲン化物になる。また Ti, Zr, Cr の炭化物, Al, Ti, Zr, Cr の窒化物および Ti, Zr の硫化物は温硝酸法または塩素化法のいずれにおいても完全に分解する。

4. 総 括

炭素鋼および低合金鋼を対象として温硝酸法, ヨウ素・アルコール法, 臭素・エステル法および塩素化法による酸化物系介在物の抽出および定量について 2, 3 の検討をおこなつた結果を総括するとつぎのとおりである。

Table 11-(3)

Ti(0.05/1%) -iron	Zr(0.05/1%) -iron	Cr(1%) -iron
$\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ Ti_2O_3 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ TiS $\text{TiC}, \text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ $\text{TiN}, \text{Ti}(\text{N}, \text{C})$	ZrC_2 ZrS $\text{ZrC}, \text{Zr}(\text{C}, \text{N})$ $\text{ZrN}, \text{Zr}(\text{N}, \text{C})$	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ FeS $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ Cr_2N
$\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ Ti_2O_3 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ $\text{TiN}^*, \text{Ti}(\text{N}, \text{C})^*$	ZrO_2 $\text{ZrN}^*, \text{Zr}(\text{N}, \text{C})^*$	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ Ti_2O_3 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ TiS^{**} $\text{TiC}, \text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ $\text{TiN}, \text{Ti}(\text{N}, \text{C})$	ZrO_2 ZrS^{**} $\text{ZrC}, \text{Zr}(\text{C}, \text{N})$ $\text{ZrN}, \text{Zr}(\text{N}, \text{C})$	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ FeS^{**} $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}^{**}$ Cr_2N
$\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ Ti_2O_3 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ $\text{TiC}^{**}, \text{Ti}(\text{C}, \text{N})^{**}$ $\text{TiN}, \text{Ti}(\text{N}, \text{C})$	ZrO_2 $\text{ZrC}^{**}, \text{Zr}(\text{C}, \text{N})^{**}$ $\text{ZrN}, \text{Zr}(\text{N}, \text{C})$	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ Cr_2N
$\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3^{***}$ $\text{Ti}_2\text{O}_3^{***}$ $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2^{***}$	ZrO_2	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{***}$

Note : Abbreviation

† : Be attacked gradually

 Example; $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$

* : Decompose gradually

** : Decompose perfectly at elevated temperature

*** : Decompose disproportionally.

1. ハロゲン・有機溶媒法: $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ または $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{COOCH}_3$ 溶液を用い, それぞれの沸点付近の温度下で板状試料を磁氣的に回転させながら分解し, 抽出残渣をさらにアルカリ溶液で処理することによつて, 硫化物および AlN の影響をほとんど考慮することなく, セミキルド鋼およびキルド鋼中の酸化物系介在物を定量することができる. この場合, 臭素・エステル法のほうがヨウ素・アルコール法よりも試料の分解速度がはやく, 硫化物および M_3C 型炭化物の分解が完全であり, また比較的 C 量の多い鋼 ($\text{C} < \text{約} 0.4\%$) にも適用することができる. ヨウ素・アルコール法は一般に C 量が約 0.2% 以下の鋼にひろく適用されている¹⁴⁾.

2. 塩素化法: 板状試料を約 500°C の温度下で塩素化し, 残渣をさらに低圧下 (約 10^{-4} mmHg 圧) で約 900°C に加熱して塩化物を分離することにより, セミキルド鋼, キルド鋼および低合金鋼中の安定な酸化物系介在物を抽出し, その酸化物成分を定量することができる. また本研究において試作した装置を使用することにより, 5 個の試料を同時に塩素化することができ, 従来の装置に比

べて非常に能率的である. 本法は酸化力の非常に強い Cl_2 を用い, しかも比較的の高い温度で試料を塩素化するので, 鋼中の硫化物, 炭化物および窒化物はほとんど完全に分解され, 酸化物成分の分析精度はかなり高いが, その反面安定な酸化物でも, その種類によつては分解し, 質的に変化するという欠点がある.

3. 温硝酸法: 本法は操作がもつともかんたんであり, 従来からいわれているように C 量が約 0.4% 以下のキルド鋼, 低合金鋼とくに Al 処理鋼中の安定な酸化物系介在物の抽出ならびに Al_2O_3 および SiO_2 成分の定量に適している.

4. 各方法における抽出介在物の分子種と定量成分: 本研究に用いた炭素鋼および低合金鋼中の介在物について, 温硝酸法, ヨウ素・アルコール法, 臭素・エステル法および塩素化法におけるその抽出挙動を総括して示すと Table 11 のとおりである.

また各方法における酸化物系介在物の定量値を比較すると Al_2O_3 および SiO_2 成分はいずれの方法においてもよく一致し, Cr_2O_3 成分は温硝酸法および塩素化法とに

において比較的によく一致した結果を示す。したがって化学的に安定な酸化物系介在物の抽出および定量に際しては温硝酸法あるいは塩素化法が適しており、全般的に酸化物系介在物を対象とする場合にはヨウ素・アルコール法または臭素・エステル法が適している。

文 献

- 1) 成田貴一: 神戸製鋼技報, 12(1962), p. 148
- 2) 成田貴一, 宮本醇, 松本洋: 鉄と鋼, 53(1967)
- 3) 成田貴一, 宮本醇, 松本洋: 鉄と鋼, 54(1968), S 645
- 4) 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小委員会資料(1964/1968)
- 5) 井樋田睦, 石井照明, 土田正治: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1633
- 6) H. F. BEEGLY: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14(1942), p. 137
- 7) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21(1949), p. 1513
- 8) 成田貴一: 日本化学雑誌, 75(1954), p. 1037
- 9) W. KOCH and O. GAUTSCH: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 723
- 10) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS: "Metallurgical Thermochemistry" (1958), Pergamon Press
- 11) A. A. PALKO, A. D. RYON and D. W. KUHN: J. Phys. Chem., 62(1958), p. 319
- 12) W. KOCH and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 591
- 13) H. MALLISSA and H. KOTZIAN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 249
- 14) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書, Vol. 8, (1963), 日刊工業新聞社