

論 文

UDC 543.24 : 620.192.45 : 669.14

鋼中非金属介在物分析への冷硝酸法および
冷硝酸アルコール法の適用*

川村 和郎**・渡辺 四郎**・山田 正弘**

Application of Cold Nitric Acid and Cold Nitric Acid-Alcohol
Methods to Analysis of Nonmetallic Inclusions in Steel

Kazuo KAWAMURA, Siro WATANABE, and Masahiro YAMADA

Synopsis:

An investigation has been made on application of the cold HNO_3 and cold HNO_3 -alcohol methods to analysis of nonmetallic inclusions in steels.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The changes of natural potential and temperature of the cold HNO_3 solution through the reaction with iron depend on the concentration of the cold HNO_3 .

According to the behavior of reaction with iron, the cold HNO_3 medium may be divided into 3 ranges, namely the high concentration range of (4+1)~(1+1) at $-15^\circ\sim-5^\circ\text{C}$, the medium concentration range of (1+3)~(1+7) at $-5^\circ\sim 0^\circ\text{C}$, and the low concentration range of (1+9)~(1+50) at $0^\circ\sim 5^\circ\text{C}$.

(2) The medium concentration range is most suitable for decomposition of Fe_3C , and the analytical condition of 200 ml (-5°C) of HNO_3 (1+7) has been confirmed to be most recommendable for analysis of nonmetallic inclusions in killed steels (sample taken 1 g).

(3) As compared with the cold HNO_3 - H_2O system, the cold HNO_3 -alcohol system has some different aspects; the natural potential and the dissolving rate for iron are rather lower, but the low concentration range of the system can be applied even below 0°C without freezing.

1. 緒 言

鋼中非金属介在物の新しい分析法として冷硝酸法（以下冷 HNO_3 法と略記）につき、合成試料による基礎的検討もおこない、本法を確立したが、今回は実用鋼への適用について冷 HNO_3 法および冷 HNO_3 アルコール法について検討し、あわせてヨウ素メタノール法との比較をおこなった。

この冷 HNO_3 法の特徴としては、(1)冷 HNO_3 の白金極に対する起電力測定結果から、高濃度側では高起電力となり、低濃度側では低起電力となり、高濃度側では鉄とはげしく反応するかあるいは、不動態化状態を現出し、低濃度側ではゆるやかな反応がおこる。(2)ウスタイトとその複合化合物は、冷 HNO_3 に対し Mn 固溶量の多い化合物ほど不安定になり、Mn 硫化物も不安定で

あつたが窒化アルミニウムや Fe 硫化物は安定であり、セメントは高濃度側では安定である。(3)冷 HNO_3 法による各種化合物の抽出条件としては HNO_3 (2+1)、液温 $-15^\circ\sim-5^\circ\text{C}$ 、液量 80~100 ml、試料 1~2 g であるが、目的に適した冷 HNO_3 の使用条件を選択してもちいることも重要である。

しかし、このような合成試料による検討のみでは実用鋼中の介在物の抽出分離に適用するのに十分とはいえず、実際試料について、より実用的な検討をしなければならない。したがって本報は広範囲の実用鋼中の介在物分析にも容易に適用できるような使用条件をもとめるための実用化試験をおこなったものである。

このような考え方から、まず取り上げて検討する項目は、(1)冷 HNO_3 と試料の反応における基礎的挙動、すなわち試料が冷 HNO_3 と反応するときの自然電位や

* 昭和 49 年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1974)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Research & Development Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara City 229)

Table 1. Chemical composition of samples.

Sample		Chemical composition (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
NBS	55 e	0.011	0.001	0.035	0.003	0.012	—	—	—
	15 f	0.084	0.042	0.390	0.006	0.032	—	—	—
	16 d	1.01	0.188	0.439	0.014	0.033	—	—	—
Killed steel	H-A	0.136	0.24	0.69	0.017	0.015	0.026	0.0051 ($<0.003^*$)	0.0029
	N-A	0.170	0.24	1.07	0.020	0.012	0.030	0.0060 ($<0.003^*$)	0.0024
	N-B	0.118	0.25	1.09	0.018	0.004	0.023	0.0056 (0.0096*)	0.0042
	N-C	0.183	0.28	1.33	0.018	0.009	0.018	0.0054 (0.0061*)	0.0028
Rimmed steel	H-1	0.03	0.001	0.25	0.007	0.008	<0.002	0.0025	0.0151
	H-2	0.29	0.010	0.79	0.014	0.012	<0.002	0.0038	0.0085
	H-3	0.15	0.001	0.43	0.016	0.027	<0.002	0.0051	0.0108
	M-4	0.03	<0.001	0.22	0.010	0.025	<0.002	0.0023	0.0338
	M-5	0.03	<0.001	0.24	0.005	0.004	<0.002	0.0023	0.0347

*() : AlN%

液温の変化,あるいは試料の溶解度や反応割合などである。(2)鋼中介在物の抽出分離においていちばん問題となる Fe_3C の分解挙動について検討する。(3)冷 HNO_3 法による酸化物介在物の分析をおこない,本法の特徴を明確にする。(4)冷 HNO_3 法は $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系をもちいてきたが,あらたに $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 系や $\text{HNO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系の冷 HNO_3 アルコール法についても検討し,あわせて介在物分析への適用効果についても検討する。

なお,本実験における冷 HNO_3 法あるいは冷 HNO_3 アルコール法の各使用条件に対し,不溶解である成分を“insol”として表示した。

2. 実 験

2.1 実験試料

NBS 標準試料および各種実用鋼を実験試料としてもちいた。これらを Table 1 に示す。なお,試料形状は切削状か粒状(約 2 mm)である。

2.2 おもな試薬と装置

おもな試薬は HNO_3 (比重 1.38, 特級 500 g 入り, 関東化学製), ろ過材はニュークルポアフィルター(径 47 mm, 孔径 0.2 μ , GE 社製)をもちい, 元素分析用試薬はすべて特級品を使用した。

自然電位測定装置は既報¹⁾のものとおなじものをもちいた。

2.3 冷 HNO_3 と試料の反応時における自然電位測定方法

冷 HNO_3 の容器は 200 ml のトールビーカーをもちい,

電極の組み合わせはつぎのようにして電位を測定した。

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系

(+)Pt||冷 HNO_3 +Fe||飽和 KCl- Hg_2Cl_2 -Hg||(-)

$\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 系

(+)Pt||冷 $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ +Fe||飽和 KCl- Hg_2Cl_2 -Hg||(-)

$\text{HNO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系

(+)Pt||冷 $\text{HNO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +Fe||飽和 KCl- Hg_2Cl_2 -Hg||(-)

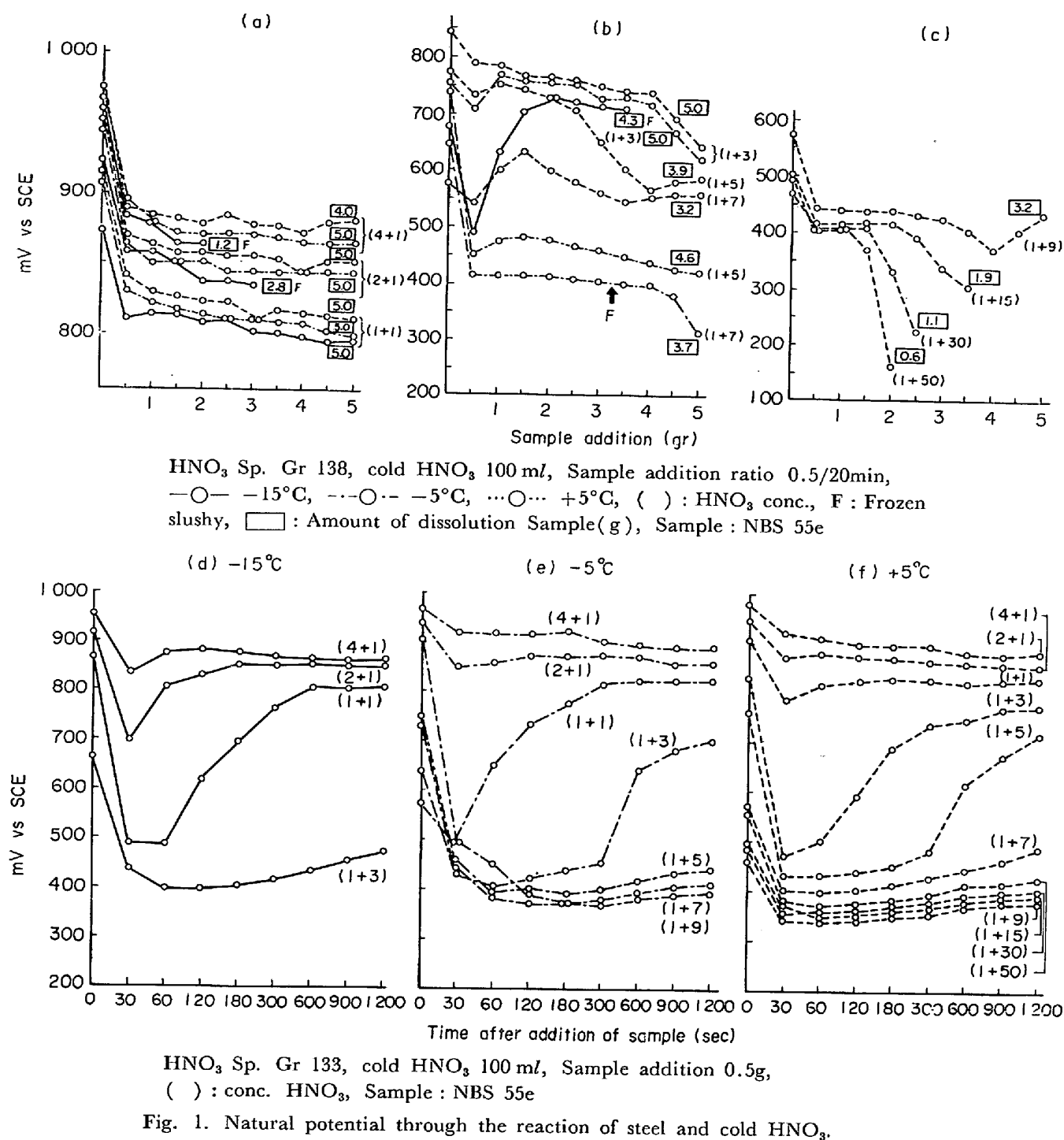
この場合試料(Fe)のみをゼロから 5.0 g まで変化させ,そのあいだの冷 HNO_3 の反応割合が電位変化につながってくる。

試料の添加量は,試料の冷 HNO_3 に対する溶解挙動が使用条件によつてまちまちなので,試料の溶解あるいは末溶解にかかわらず一定量を一定時間に添加することにし,その条件は試料 0.5 g 添加して 20 min 経過したら,さらに 0.5 g を添加し,試料添加量の総量を 5.0 g とした。このときの総所要時間は 200 min とした。

自然電位の測定間隔は,最初の試料 0.5 g 添加の場合のみ,30 sec, 60 sec, 120 sec, 180 sec, 5 min, 10 min, 15 min および 20 min とし,2 回目の試料添加からは 5, 10, 15 および 20 min とし,そのときの液温も記録した。

2.4 冷 HNO_3 法による介在物の抽出分離方法

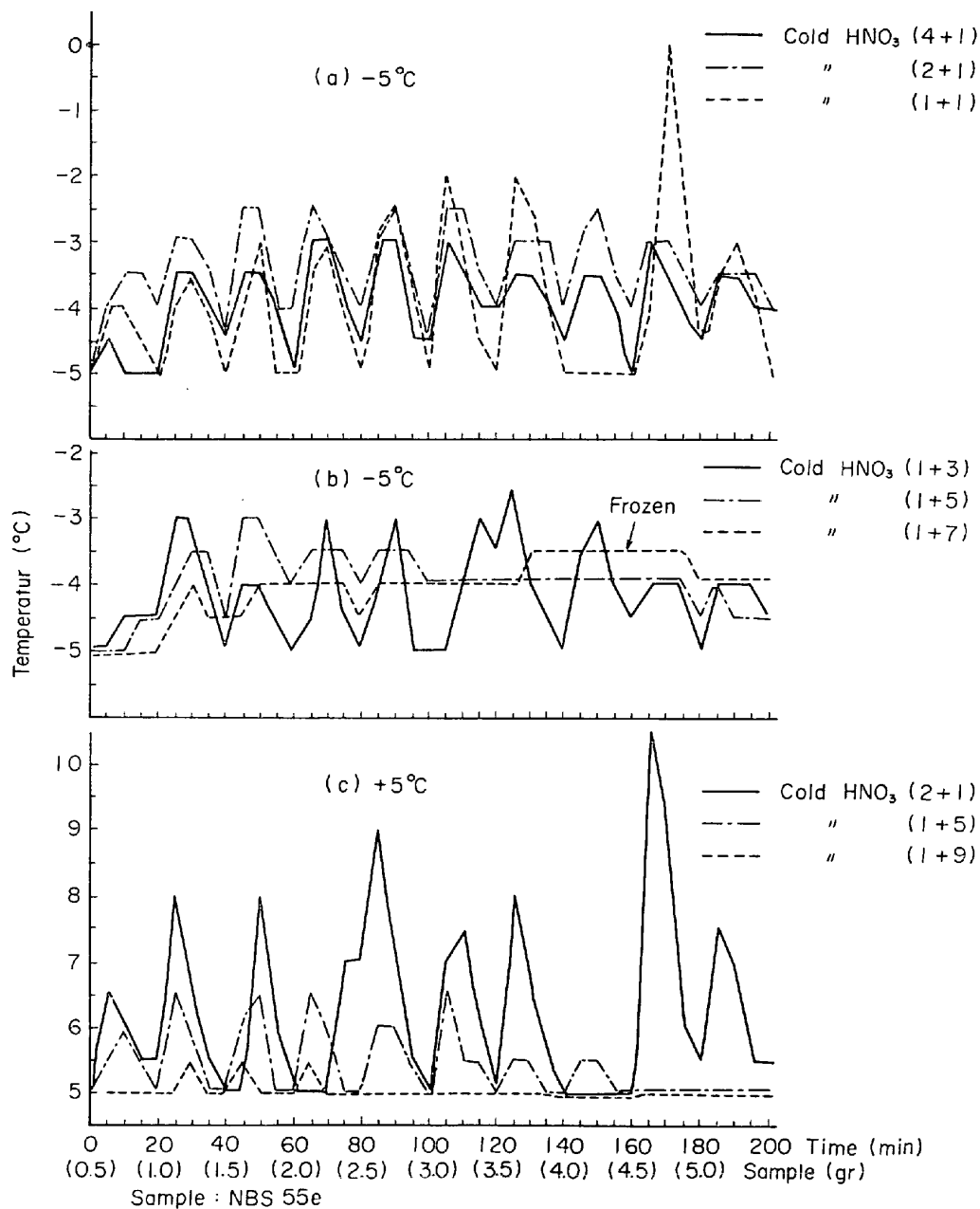
低温冷却装置を所定の温度に設定し,50~500 ml 広口ビーカーに,それぞれの濃度と量の HNO_3 をとり,低温冷却溶解装置中にうつし,攪拌しながら一定温度の冷 HNO_3 溶液とした。つづいて試料をしずかに添加し,



攪拌溶解し、磁石をビーカーの外壁にあてて磁着してくるマトリックスがなくなつたときを溶解おわりとした。つぎに、低温冷却槽に接続して溶解温度とおなじ温度を保持できるようにしてある吸引ろ過器を用いて溶解抽出残渣をろ別する。抽出残渣はメタノールで十分洗浄したのち、白金ルツボにうつし、灰化融解して常法によりそれぞれの元素を分析した。元素の分析結果の表示は insol Si, insol Al, insol Fe および insol Mn とした。

3. 実験結果および考察

3.1 冷 HNO₃ と試料の反応時における自然電位の変化
 冷 HNO₃ 100 ml, 試料添加 0.5 g / 20 min, 攪拌浸漬の条件および状態で、それぞれの温度と濃度におけるそれぞれの自然電位を測定した。Fig. 1 (a)~(f)にその結果を示す。図の(a)~(c)は全体的な電位変化を示し、(d)~(f)は初期の微妙な電位変化を示したもので

Fig. 2. Temperature of cold HNO_3 solution through the reaction with steel.

ある。なお、試料は NBS55e 標準試料をもちいた。

冷 HNO_3 - 15°C の場合、(4+1) と (2+1) の電位変化はおなじパターンであるが、(1+1) は試料添加後 30~60 sec にかけていちじるしい電位降下を示し、600 sec 後に初期電位に接近している。(1+3) は試料添加後 30 sec でいちじるしい電位降下を示し、そのままの電位を維持している。

冷 HNO_3 - 5°C の場合、(4+1) と (2+1) は -15°C のときとおなじような電位変化であるが、(1+1) と (1+3) は初期電位に対していちじるしい電位降下を示したのち、ふたたび初期電位に接近している。(1+5)~(1+

9) は試料添加後 30 sec で電位降下を示し、そのままの電位を維持している。

冷 HNO_3 - 5°C の場合、(4+1)~(1+1) はおなじパターンを示し、(1+3) と (1+5) も試料添加後の電位降下から初期電位に接近する電位変化はにているが、(1+7)~(1+50) は試料添加後 30 sec の電位を維持している。

これまでの冷 HNO_3 と試料の反応時における自然電位の変化を観察した結果はつぎのようにまとめられる。

(1) 冷 HNO_3 の高濃度側 (4+1)~(1+1) は使用温度と試料添加による電位変化が、中間および低濃度範囲よ

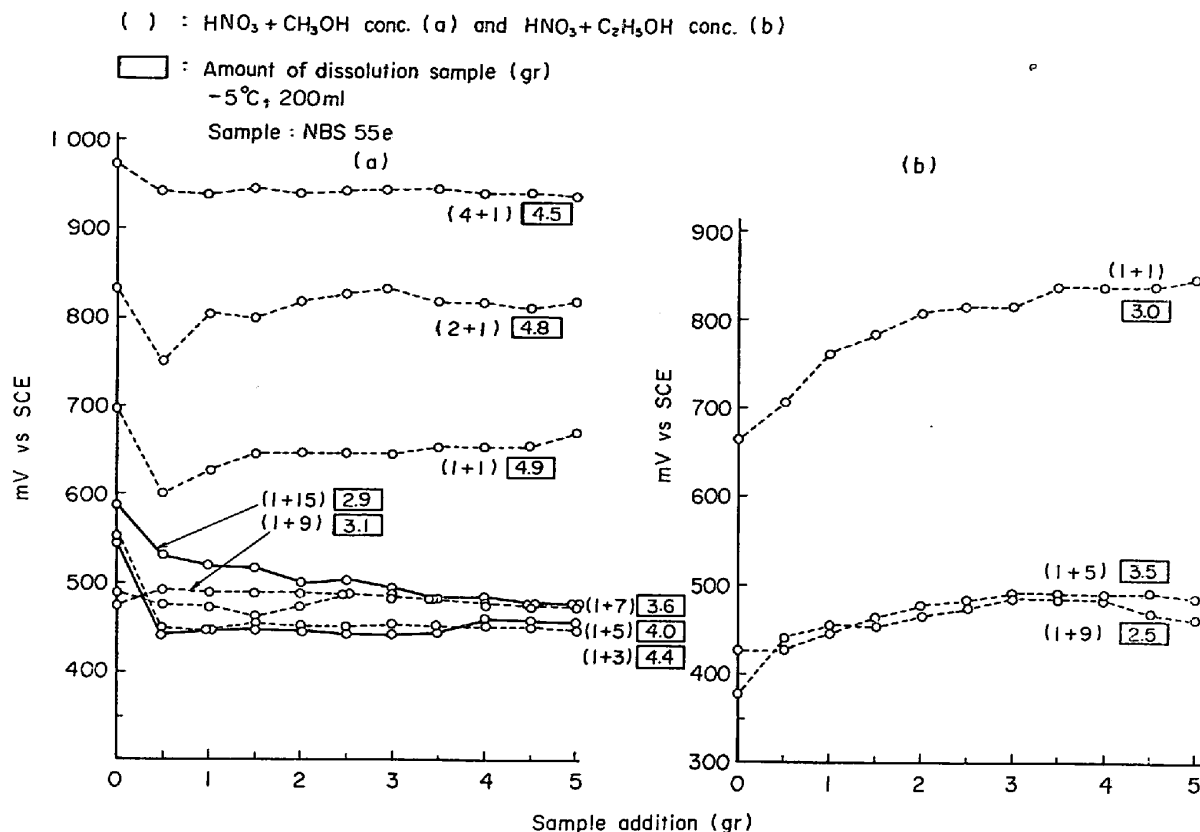


Fig. 3. Natural potential through the reaction of steel and cold HNO_3 alcoholic solution.

りも比較的少ない。(2)中間濃度(1+3)~(1+7)は使用温度による電位変化がいちじるしいのが特徴である。また NO_2 ガスの発生が目視できないことからもおだやかな反応がうかがわれる。(3)低濃度側(1+9)~(1+50)は使用温度と試料添加による電位変化が少なく、電位も低い。この濃度範囲ではおだやかな反応が予測できる。(4)冷 HNO_3 と試料の反応時における液温の変化はFig. 2(a)~(c)に示すように、高濃度側(4+1)~(1+1)では明らかに液温上昇がみられ、低濃度側ではそれほどでもない。このような傾向は試料との反応の緩急を示唆しており、実際に(1+1)より濃い冷 HNO_3 を使用する場合は試料を少量ずつ添加することがのぞましい。

3.2 冷 HNO_3 - CH_3OH および冷 HNO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系と試料との反応時における自然電位の変化

水のかわりにアルコールをもちいて冷 HNO_3 を希釈した場合の実験結果をFig. 3(a)(b)に示す。

Fig. 3(a)は -5°C における冷 HNO_3 - CH_3OH の電位変化である。この結果から明らかなように、冷 HNO_3 の高濃度側にあたる(4+1)~(1+1)の範囲では安定した電位を示しているが、同濃度の水溶液の場合と違っている点は電位が CH_3OH 希釈度により600mV vs SCE

から1000mVまで変化することである。また、中間濃度、低濃度側の(1+3)~(1+15)の電位変化にも特徴がみられる。すなわち、(1+3)あるいは(1+5)の電位が最低値となり、これよりも低濃度の場合は高電位を示していることである。このような現象は HNO_3 - H_2O 系の場合にはみられない変化であり、 CH_3OH 中の HNO_3 の解離挙動の特異さも示していよう。

つぎに、冷 HNO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液の場合をFig. 3(b)に示す。さきの冷 HNO_3 の高濃度、中間濃度、低濃度範囲に相当する濃度のもの3種を選び、液温 -5°C で電位変化を測定した。

図より明らかなように、 HNO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系の特異な点は試料添加ゼロの電位が試料添加後の電位より低値を示していることで、 HNO_3 - H_2O 系や HNO_3 - CH_3OH 系では見られない現象である。また、試料の溶解量も他の2つの系の場合より明らかに少ない。これは $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中での HNO_3 の解離挙動が HNO_3 - H_2O 系や HNO_3 - CH_3OH 系の場合と違っているためであろう。

3.3 冷 HNO_3 に対する試料の反応割合

前述の実験結果で明らかなように、冷 HNO_3 は濃度や液温の変化によつて化学的性質も異なるが、試料との反応割合をつぎに検討した。試料はNBS55e(C 0.01%)

Table 2. Decomposition behavior of Fe_3C in rimmed steel by cold HNO_3 .

(a)

Sample	HNO_3		Analytical value (%)	
	Volume (ml)	Conc.	insol Fe	insol Mn
H-1	200	1+3	0.036	0.002
		1+4	0.036	0.002
		1+7	0.016	0.002
	100	1+3	0.058	0.002
		1+4	0.016	0.002
		1+7	0.028	0.002
H-2	200	1+3	0.055	0.000
		1+4	0.031	0.000
		1+7	0.560	0.010
	100	1+3	0.025	0.000
		1+4	0.445	0.008
		1+7	0.295	0.005
H-3	200	1+3	0.076	0.002
		1+4	0.011	0.001
		1+7	0.051	0.002
	100	1+3	0.073	0.003
		1+4	0.019	0.002
		1+7	0.058	0.002
M-4	200	1+3	0.030	0.005
		1+4	0.020	0.005
		1+7	0.036	0.005
	100	1+3	0.047	0.006
		1+4	0.017	0.005
		1+7	0.039	0.005
M-5	200	1+3	0.032	0.002
		1+4	0.016	0.002
		1+7	0.062	0.002
	100	1+3	0.035	0.002
		1+4	0.019	0.002
		1+7	0.033	0.002

Sample taken : 2 g, -5°C
Decomposition time : 20~30 min

(b)

HNO_3 conc.	Analytical value*: insol Fe (%)	
	H-2	M-5
1+7	0.008	0.025
1+8	0.014	0.014
1+9	0.011	0.025
1+10	0.028	0.029
1+11	0.094	0.046
1+12	0.135	0.082
1+13	0.215	0.091
1+15	0.051	0.110
1+20	0.131	0.080
1+30	0.086	0.078
1+40	0.011	0.062

Sample taken : 1 g, $+5^\circ\text{C}$, 500 ml

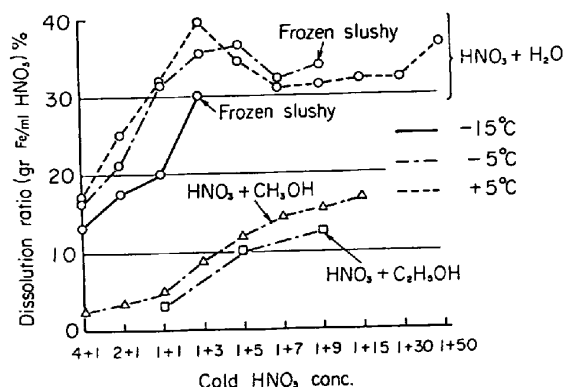
Decomposition time : 20~30 min

* Average of two repeated

(c)

Sample	HNO_3 volume (ml)	Decomposition time (min)	insol Fe (%)
H-2	100	25~30	0.048
			0.026
	200	25	0.025
			0.020
	300	20	0.018
			0.020
M-5	400	10	0.044
			0.054
	500	10	0.036
			0.044
	100	25	0.063
			0.063
M-5	200	20	0.027
			0.029
	300	20	0.073
			0.069
	400	20	0.056
			0.056
M-5	500	20	0.022
			0.018

Sample taken : 0.5 g
cold HNO_3 (1+9), $+5^\circ\text{C}$

Fig. 4. Dissolution ratio of steel in cold HNO_3 and cold HNO_3 -alcoholic solution.

をもちいた実験結果を Fig. 4 に示す. 図中の HNO_3 - CH_3OH 系と HNO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系の場合は 3.2 の結果を基に算出した反応割合である. HNO_3 - H_2O 系は液量 30 ml として実験した.

試料の溶解割合を明確にするためにモル比 ($\text{Fe}-\text{HNO}_3$) を計算してみると -15°C の場合 (4+1)~(1+3) までの濃度範囲においては 1/5~1/3 の反応割合を示し, -5°C の場合, (2+1) よりも高濃度では 1/5~1/3 の反応割合である. しかし, (1+1) よりも低い濃度では 1/2 の反応割合である. このような試料と冷 HNO_3 の反応割合から, 冷 HNO_3 高濃度, 低温の溶解条件よりも低

Table 3. Decomposition behavior of Fe_3C in rimmed steel by cold $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$.

HNO ₃ conc.	Sample	Analytical value : insol Fe(%)	
		+5°C	+10°C
1+1	H-2	0.016	
		0.015	
	M-5	0.016	
		0.016	
1+3	H-2	0.022	
		0.020	
	M-5	0.088	
		0.102	
1+5	H-2	0.086	0.011
		0.086	0.020
	M-5	0.128	0.061
		0.130	0.050
1+7	H-2	0.136	0.020
		0.124	0.014
	M-5	0.167	0.096
		0.167	0.112
1+9	H-2	0.026	0.032
		0.032	0.033
	M-5	0.086	0.073
		0.112	0.083
1+15	H-2	0.055	0.012
		0.035	0.026
	M-5	0.085	0.071
		0.128	0.112

Sample taken : 1 g
cold HNO_3 ($\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$) 500 ml
Decomposition time : 30~90 min

濃度、高温のほうが分解酸として有効に作用するものと考えられる。

3.4 冷 HNO_3 による鋼中 Fe_3C の分解挙動

鋼中 Fe_3C をほかの介在物と分離できるかどうかは介在物分析の上で重要であり、その分解挙動について調査した。試料は NBS 15f, NBS 16d 標準試料をもちい、前者は C が 0.1%, 後者が C 1.0% と C 量に 10 倍の差がある試料を選ぶことにより Fe_3C の冷 HNO_3 に対する分解挙動が明確な指標になると考えた上での試料選択である。冷 HNO_3 の使用条件はつぎのように定めた。試料 1 g につき冷 HNO_3 300 ml, 分解時間は NBS15f 標準試料では約 60 min, NBS 16d では約 150 min とした。実験結果を Fig. 5 に示す。

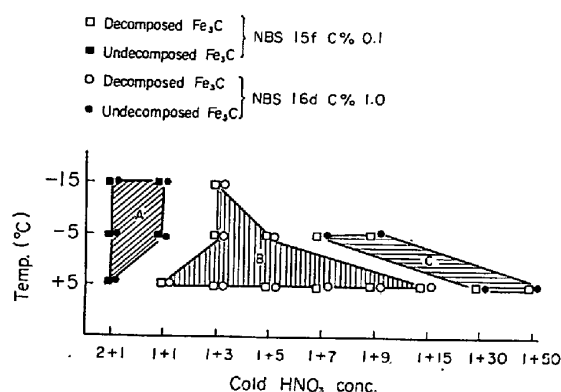
A 領域は明らかに Fe_3C が未分解で残留し、B 領域は Fe_3C が分解し、C 領域は C 1.0% の NBS 16d 標準試料の Fe_3C が一部残留した。したがって、通常の鋼中 Fe_3C の分解には B 領域の諸条件の適用が推奨できる。

つぎに各種リムド鋼をもちいて実用鋼中の Fe_3C が B

Table 4. Decomposition behavior of insol Fe and insol Mn in rimmed steel by various conc. of cold HNO_3 .

Sample	HNO ₃ conc.	Analytical value (%)	
		insol Fe	insol Mn
H-1	2+1	0.159	0.002
	1+2	0.110	0.002
	1+5	0.011	0.002
H-2	2+1	0.042	0.042
	1+2	0.023	0.023
	1+5	0.007	0.007
H-3	2+1	0.928	0.007
	1+2	0.545	0.007
	1+5	0.018	0.001
M-4	2+1	0.146	0.002
	1+2	0.054	0.005
	1+5	0.021	0.006
M-5	2+1	0.165	0.003
	1+2	0.088	0.003
	1+5	0.024	0.002

Sample taken : 2 g, -5°C, 100 ml
Decomposition time : 15 min

Fig. 5. Decomposition range of Fe_3C in steel by cold HNO_3 .

領域においてどのような分解挙動を示すのか、抽出分離残渣の化学分析によつて検討した Table 2(c)がその結果である。

Table 2(a)~(c)の結果から明らかな点は C と Fe の化合割合から推定した Fe 量に対し insol Fe の値は、高く 10% 程度にすぎず、大部分は分解していることを示しているが、C 量の低い H-1, M-4 および M-5 試料のほうが、C 量の高い H-2 と H-3 試料よりも insol Fe 残留割合が高くなっているのは興味あることである。また、おなじ B 領域であつても冷 HNO_3 濃度、使用量や溶解温度などの変化によつて insol Fe の値も変化する。このような insol Fe 分析値の差異は鋼中 Fe_3C

の析出状態に起因すると考えられる。したがって、鋼中 Fe_3C の冷 HNO_3 に対する分解挙動は Fig. 5 に示した傾向をもつが、より正確に Fe_3C の分解挙動をみるためには実際試料中の Fe_3C の析出状態を考慮した上で B 領域の諸条件を適用すべきであろう。

また、Table 2(a)にある insol Mn 分析値は H-2 試料の分析結果を除き安定した値を示している。 Fe_3C に固溶している Mn であれば insol Fe の値と対応すべきであるのに、その対応はみられず、また MnO や MnS の形であれば分解することは既報¹⁾に明らかにしてあるので、ここに示した insol Mn の値は Mn-Si-O といった複合化合物の Mn ではないかと思われる。

つぎに、冷 HNO_3 - CH_3OH 溶液による Fe_3C の分解挙動の実験をおこなった。実験結果を Table 3 に示す。

冷 HNO_3 - CH_3OH 系 (1+1), $+5^\circ\text{C}$ の insol Fe 分析値が最低値であるがよく一致した値を示しており、(1+7) の場合の insol Fe が最高値を示している。また、 $+10^\circ\text{C}$ では (1+5) に最低値があり、最高値は試料 H-2 と M-5 では違っている。このように冷 HNO_3 - CH_3OH 溶液は冷 HNO_3 - H_2O 系とは異なつた Fe_3C の分解挙動を示すことがわかる。

3.5 冷 HNO_3 法による鋼中 Fe_3C の分析

前項では Fe_3C の分解条件をたしかめたが、 Fe_3C を完全捕集して分析する必要が生じる場合も考慮して Fig. 5 の A 領域を適用し、 Fe_3C も含めた insol Fe, insol Mn を分析し、その再現性を確認することにした。実験条件は A 領域の諸条件を設定した。実験結果を Table 4 に示す。

Table 4 は、冷 HNO_3 (2+1) の場合、(2+1) 以外の条件における分析値よりも高い insol Fe の値を示している。

また、溶解温度については C 量が高い試料ほど温度の影響を受けるが、C 量の低い試料はあまり影響されなかつた。

さらに、溶解時間の影響についての実験結果を Table 5 に示す。

この結果から明らかなように、試料 H-2, H-3 の C 量の高いもののみ insol Fe, insol Mn 分析値に時間の影響がみられ、C 量の低い試料では時間の影響が少ない。このような C 含有量によつて insol Fe, insol Mn の値にみられる影響が異なる原因として鋼中における Fe_3C の析出状態の相違が考えられる。

これまでの結果から、Fig. 5 の A 領域における鋼中 insol Fe, insol Mn の分析法として推奨できる条件は試料 1 g の場合、冷 HNO_3 (2+1) ~ (1+2), 液温 -5°C

Table 5. Effect of dissolution on insol Fe and insol Mn.

Analytical element	Sample	Dissolution time (min)		
		0	60	120
insol Fe (%)	H-1	0.149	0.174	0.157
	H-2	1.205	0.253	0.176
	H-3	0.791	0.141	0.084
	M-4	0.167	0.151	0.169
	M-5	0.162	0.159	—
insol Mn (%)	H-1	0.002	0.003	0.003
	H-2	0.031	0.032	0.020
	H-3	0.007	0.007	0.003
	M-4	0.005	0.004	0.004
	M-5	0.003	0.003	—

Sample taken : 2 g
cold HNO_3 (2+1), 0°C , 100 ml

以下、使用量 30~90 ml である。また、さらに精密な分析を要するならば、上記の適用条件について実際試料をもちい、分析目的に適合する条件を選定することができる。

3.6 冷 HNO_3 法による鋼中介在物の分析

冷 HNO_3 法についてのこれまでの結果を基礎に、キルド鋼およびリムド鋼中の介在物を分析した。この分析では Fe_3C の残留による insol Fe, insol Mn 分析値への正誤差をおさえるために Fig. 5 の B 領域の諸条件を適用した。

はじめに、キルド鋼試料 N-A をもちい、冷 HNO_3 の濃度、温度、使用量および試料はかりとり量をいろいろ組み合わせ、insol Si, insol Al, insol Fe および insol Mn の再現性ある分析値を示す条件がどこにあるかを検討した。結果を Table 6 に示す。

個々の成分では再現性のある分析値も多いが、4 成分とも平均に再現性のある分析値をえた条件としては、冷 HNO_3 (1+4) および (1+7) の -5°C の場合である。

この冷 HNO_3 (1+4), (1+7) -5°C の条件により、ほかのキルド鋼についてさらに検討をかさねた。その結果を Table 7 に示す。

この結果で明らかな点は、この 2 つの条件のうち (1+4) の場合より (1+7) -5°C , 200 ml (試料 1 g) の条件のほうが再現性のよい結果を示している。したがってキルド鋼中の介在物分析法としては、(1+7) のほうの条件が推奨できるであろう。なお、参考までに I_2 - CH_3OH 法による介在物分析結果を Table 8 に示し、冷 HNO_3 法による介在物分析値との比較もおこなうことにした。

Table 7 のそれぞれの成分分析値で注目するものに insol Si と insol Al がある。insol Si の場合、冷 HNO_3

Table 6. Analytical results of nonmetallic inclusion by cold HNO_3 methods in the decomposition time range B.

HNO_3			Sample taken (g)	Analytical value (%)			
Conc.	Temp. (°C)	Volume (ml)		insol Si	insol Al	insol Fe	insol Mn
1+2	+5	200	1	0.0021	0.0050	0.0100	0.0242
			2	0.0006	0.0013	0.0950	0.0048
			3	0.0004	0.0017	0.1060	0.0051
		100	1	0.0007	0.0085	0.5100	0.0258
			2	0.0004	0.0015	0.1260	0.0062
			3	0.0002	0.0017	0.1267	0.0082
		50	1	0.0007	0.0025	0.2140	0.0142
			2	0.0004	0.0028	0.1740	0.0129
			3	0.0005	0.0030	0.1333	0.0101
1+4	+5	200	1	0.0023	0.0035	0.0210	0.0056
			2	0.0007	0.0035	0.0167	0.0056
			3	0.0004	0.0015	0.0272	0.0024
		100	1	0.0007	0.0010	0.1660	0.0102
			2	0.0004	0.0035	0.0059	0.0062
			3	0.0004	0.0032	0.0043	0.0092
		50	1	0.0007	0.0045	0.0050	0.0074
			2	0.0005	0.0010	0.2750	0.0286
1+7	+5	500	1	0.0030	0.0040	0.0100	0.0040
			2	0.0015	0.0030	0.0050	0.0028
			3	0.0013	0.0030	0.0043	0.0022
			5	0.0007	0.0035	0.0031	0.0020
		300	1	0.0061	0.0035	0.0157	0.0036
			2	0.0020	0.0035	0.0050	0.0033
			3	0.0014	0.0033	0.0043	0.0032
			5	0.0007	0.0032	0.0031	0.0023
		200	1	0.0030	0.0030	0.0050	0.0046
			2	0.0008	0.0035	0.0050	0.0057
			3	0.0007	0.0037	0.0183	0.0064
			5	0.0005	0.0030	0.0025	0.0014
		100	1	0.0021	0.0035	0.0038	0.0078
			2	0.0011	0.0030	0.0039	0.0071
			3	0.0007	0.0035	0.0030	0.0081
1+10	+5	500	1	0.0014	0.0025	0.0078	0.0036
			2	0.0007	0.0030	0.0059	0.0043
			3	0.0001	0.0028	0.0023	0.0038
		300	1	0.0005	0.0030	0.0078	0.0044
			2	0.0003	0.0035	0.0050	0.0046
			3	0.0004	0.0032	0.0039	0.0056
			5	0.0005	0.0029	0.0039	0.0014
		200	1	0.0009	0.0025	0.0078	0.0044
			2	0.0004	0.0030	0.0065	0.0014
			3	0.0004	0.0030	0.0033	0.0031
			5	0.0005	0.0033	0.0031	0.0021
1+4	-5	200	2	0.0012	0.0038	0.0760	0.0071
		100	2	0.0010	0.0038	0.0059	0.0051
		50	2	0.0010	0.0035	0.0079	0.0065
1+7	-5	300	2	0.0014	0.0035	0.0064	0.0045
		200	2	0.0019	0.0035	0.0064	0.0057
		100	2	0.0010	0.0035	0.0064	0.0079

Sample N-A

Table 7. Analytical results of nonmetallic inclusion by cold HNO₃ methods.

Sample	HNO ₃		Sample taken (g)	Analytical value (%)			
	Conc.	Volume (ml)		insol Si	insol Al	insol Fe	insol Mn
H-A	1+7	200	2	0.0014	0.0030	0.0161	0.0005
				0.0011	0.0028	0.0121	0.0005
				0.0014	0.0028	0.0099	0.0005
N-B	1+4	50	1	0.0016	0.0085	0.0112	0.0019
				0.0025	0.0085	0.0124	0.0012
				0.0014	0.0090	0.0112	0.0012
	1+7	200	1	0.0033	0.0095	0.0072	0.0006
				0.0030	0.0085	0.0084	0.0009
				0.0030	0.0090	0.0072	0.0006
				0.0033	0.0085	0.0100	0.0006
				0.0030	0.0095	0.0084	0.0012
N-C	1+4	50	1	0.0023	0.0065	0.0164	0.0037
				0.0016	0.0060	0.0140	0.0046
				0.0014	0.0055	0.0112	0.0036
	1+7	200	1	0.0035	0.0075	0.0072	0.0031
				0.0037	0.0060	0.0084	0.0029
				0.0037	0.0065	0.0072	0.0037
				0.0037	0.0050	0.0072	0.0037
				(0.0028)	(0.0055)	(0.0072)	(0.0037)

() Frozen

Table 8. Analytical results of nonmetallic inclusion by I₂-CH₃OH method in steels.

Sample	Analytical value (%)			
	insol Si	insol Al	insol Fe	insol Mn
H-A	0.0019	0.0033	0.0025	0.0006
	0.0017	0.0033	0.0016	0.0011
N-A	0.0026	0.0040	0.0064	0.0023
	0.0028	0.0038	0.0050	0.0031
N-B	0.0019	0.0095	0.0025	0.0008
	0.0018	0.0100	0.0016	0.0000
N-C	0.0025	0.0070	0.0037	0.0009
	0.0024	0.0065	0.0011	0.0000
H-2	0.0018	0.0003	0.0053	0.0109
	0.0021	0.0004	0.0057	0.0117
	0.0021	0.0002	0.0035	0.0121
M-4	0.0004	0.0010	0.0144	0.0473
	0.0004	0.0010	0.0119	0.0431
	0.0001	0.0009	0.0129	0.0490

Sample taken : 2 g (60°C)

の温度と使用量を変えると分析値に 0.001% 以上の差がみられることと、Table 8 の I₂-CH₃OH 法による insol Si の値ともおなじような差が認められる。insol Al の場合、試料 N-B と N-C はともに AlN を含む試料で、Table 7 の値は AlN の Al を含めた insol Al と考えられる¹⁾²⁾。とすればこの insol Al の値と AlN を分解した insol Al の値の差から AlN の分析が可能である

Table 9. Analytical results of nonmetallic inclusion by cold HNO₃ method.

Sample	Exp. No.	Analytical value (%)			
		insol Si	insol Al	insol Fe	insol Mn
H-2	1*	0.0009	0.0015	0.168	0.0031
		0.0023	0.0010	0.120	0.0025
		0.0019	0.0015	0.148	0.0031
		0.0016	0.0015	0.130	0.0025
		0.0023	0.0020	0.120	0.0041
	2**	0.0021	0.0010	0.044	0.0015
		0.0019	0.0010	0.034	0.0014
		0.0026	0.0010	0.038	0.0014
		0.0026	0.0005	0.039	0.0014
		0.0033	0.0015	0.043	0.0014
M-4	3	0.0009	0.0055	0.0238	0.0046
		0.0007	0.0045	0.0180	0.0040
		0.0012	0.0045	0.0152	0.0040
		0.0012	0.0050	0.0130	0.0037
		0.0023	0.0045	0.0168	0.0040

* Mildly stirres. ** Violently stirred.

Sample taken : 1 g, cold HNO₃ (1+7), -5°C, 200 ml

Dissolution time : 60 min

う。また、insol Fe と insol Mn については、それぞれ冷 HNO₃ の適用条件にしたがつて分析値に差がみられる。しかし、その中の 1 つの条件についてみれば再現性がよい。このようにそれぞれの条件において再現性のある分析値がえられることは、本法の各成分の状態分析への適用にひとつの可能性をみることができる。

キルド鋼中の介在物分析の最適条件 [冷 HNO_3 (1+7) -5°C 200 ml, 試料 1 g] をもちいてリムド鋼試料 H-2, M-4 の介在物を分析し, Table 9 の結果をえた。

リムド鋼中の介在物の主成分は insol Fe と insol Mn であるから, Table 9 の値と Table 8 の値を比較した場合, insol Fe については大きな差はないが insol Mn については極端な差がみられる。このように insol Mn の場合, $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 法による分析値より低値になることは既報¹⁾からも予測されたことである。したがって, insol Mn を主成分とするリムド鋼中の insol Mn の分析に本法を適用することは困難である。しかし, MnO または MnS といった形ではなく, Mn-Si-O といった形の insol Mn の分析であれば本法適用は可能であろう。

さらに, 冷 HNO_3 法の適用鋼種の範囲を確認するために, 上記の最適条件による合金鋼の溶解実験をおこない, つぎのような合金鋼は溶解が非常に困難であつた。

(1) NBS 133a 標準試料: Cr-Mo 鋼 (Cr 12.89% Mo 0.29%)

(2) NBC 50C 標準試料: W-Cr-V 鋼 (W 18.44%, Cr 4.13%, V 1.16%)

(3) NBS 153a 標準試料: Co-Mo-W 鋼 (Co 8.47%, Mo 8.85%, W 1.76%, Cr 3.72%)

(4) NBS 132a 標準試料: Mo-W-Cr-V 鋼 (Mo 4.51%, W 6.20%, Cr 4.21%, V 1.94%)

(5) 日本鉄鋼標準試料: 高速度鋼 A シリーズ (606-1 SKH 2, 607-1 SKH 3, 608-1 SKH 4A, 609-1 SKH 55, 610-1 SKH 57, 611-1 SKH 9) およびステンレス鋼シリーズ A (650-1 SUS 24, 651-1 SUS 27, 652-1 SUS 32, 653-1 SUS 41, 654 SUS 42, 655-1 SUS 43)

このように, 全体的な傾向として合金元素 (Co, Ni, Co, Mo, W, V など) の総量がマトリックス中に 10% 以上含まれると冷 HNO_3 に対し難溶か不溶 (不動態化状態) になることをたしかめた。

これまでの実験結果をまとめると (1) キルド鋼中の介在物分析法としては冷 HNO_3 (1+7), -5°C , 200 ml (試料 1 g) の条件が適当である。 (2) insol Si は冷 HNO_3 の使用条件の変化にともない分析値も変化する。 (3) insol Al には AlN の Al も含まれる¹²⁾。したがって AlN を分解する条件を併用すれば insol Al の分析値から AlN の分析も可能である。 (4) insol Fe は Fig. 5 の A 領域の諸条件と B 領域の諸条件を抽出目的にしたがつて選択し, 組み合わせれば insol Fe の状態分析ができそうである。 (5) insol Mn についても insol Fe とおなじ見方ができる。 (6) 合金元素の総量が 10%

以上の合金鋼は冷 HNO_3 に難溶あるいは不溶 (不動態) である。 (7) 冷 HNO_3 法は, 従来の介在物分析法との比較で適否を考えず, むしろ, 本法と従来法のそれぞれの特徴を有効に組み合わせてもちいることが重要であろう。

4. 結 言

本実験によりつぎのことを明らかにした。

(1) 冷 HNO_3 と試料の反応時における自然電位を測定し, 冷 HNO_3 の濃度と使用温度の密接な関係を確認した。

(2) 冷 HNO_3 と試料の反応時における溶解液温の変化は冷 HNO_3 濃度に比例する。

(3) 冷 HNO_3 の特徴的な濃度範囲は 3 つのグループに分けられる。すなわち, 高濃度側 (4+1) ~ (1+1), 中間濃度 (1+3) ~ (1+7) および低濃度側 (1+9) ~ (1+50) である。

(4) 冷 HNO_3 に対する試料の反応割合はモル比で示すと

高濃度側の Fe/HNO_3 は 1/5 ~ 1/3

中間, 低濃度側の Fe/HNO_3 は 1/2

である。また, $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ および $\text{HNO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系の場合は Fe/HNO_3 が 1/5 よりも大きい。

(5) 冷 HNO_3 に対する Fe_3C の分解挙動は, 冷 HNO_3 中間濃度範囲においていちじるしい。

(6) 冷 HNO_3 法による鋼中非金属介在物分析にはつぎの条件が適当である。

冷 HNO_3 (1+7), -5°C , 200 ml (試料 1 g)

(7) 冷 HNO_3 法による鋼中 AlN の分析が可能である。

(8) 冷 HNO_3 法にはつぎの 3 つの系がある。 (a) $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 (b) $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 系および (c) $\text{HNO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系である。そして (b) と (c) を含めて冷 HNO_3 アルコール法とした。

(9) 冷 HNO_3 アルコール法の適用範囲も $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ に準ずるものと考えられる。

(10) 合金元素の総量が 10% 以上の合金鋼は冷 HNO_3 に対し難溶もしくは不溶 (不動態) である。

(11) 冷 HNO_3 法および冷 HNO_3 アルコール法は介在物はもちろん析出物の抽出分離法として適用可能であり, 従来の介在物分析法との組み合わせで鋼の状態分析にも適当と考えられる。

文 献

- 1) 川村, 渡辺, 山田, : 鉄と鋼, 58 (1972), p. 2060
- 2) 川村, 大坪, 後藤: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 695