

] 10 5r •

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.12 (1980) No.4

\&k \_ > E •5đ p b8 5 “ Ó ~"@ ( Ò

Determination of Non-metallic Inclusions in Steel at Kawasaki Steel Corp.

•#ã , 7• (Yoshio Yoshida) +ê « F Ê(Yoshiko Funahashi) - ,(K'anji I) & „  
5 \*O M(Yoshikazu Kamino)

0[ " :

5đ p ? }8 5 “ Ó ~"@ c ì Û\$ x ^ % 2 [ ( Ò | € • • 2 [ c > \* 3 ù - » \_ > 8 Z > \* 5 đ ?  
} b Ó ~"@ ³ > | g ³ | € S Ó ~"@ b - ( ò b 5 b S u \_ # Ý 8 } € Z 8 • % 2 † 1 Â  
K S r S è 0 ! 9 , † > \* Á ß ð á í Ó ± Á î Ý P ® r S c 8 È ( Ô 7 Á 0 Ž ® p \_ > E ' b  
ì œ " @ > 8 ! c ì " @ > \* E ( ò " @ > \* 4 ß ì " @ > \* % ò ì " @ > \* - ð á ì " @ ^ ] > \* b ì Û \$ x 6 • 8 c 7 Á ¼ ì Û  
\$ x ^ ò • \_ X 8 Z / œ W S b ( Ò • / j @ , S \_ L | € S (1) w μ 2 A Ó à È Û à Ç • Ý  
± î [ 7 Ý | € S 7 Á 0 Ž g | b p b ! c ì " @ > \* E ì " @ \_ ì Û \$ x ^ š ì † A S M G \ ^ C > \* \*  
È ( ò É Û - ð \_ | W Z Ç • Ý ± î † | j ì M • % 2 > \* (2) ! c ì " @ > \* E ì Û b 7 Á ¼ ì Û \$ x ^ ó  
Ø b j \_ ö Y 8 Z > \* 7 Á ) \$ x m 2 \_ | W Z - Ó á ± - ° † Û b ! c ì " @ > \* E ì Û ? } ( 7 ³ M  
• % 2 > \* (3) • ! Õ K S O 2 ž « b Q # Ý \_ | • Ca - % ò ì " @ ° S b ( 9 5

Synopsis :

Non-metallic inclusions in steel are chemically analyzed . This paper describes the method employed for extraction of the inclusions from steel and for determination of elements of the extracted inclusions in a routine work. Fundamental study has been made on chemical or electrochemical behavior of various compounds: carbides, nitrides, oxides, sulfides, selenides, etc., in halogen methanol solutions or non-aqueous electrolytes. The following analytical techniques have newly been devised: (1) decomposition method of organic membrane-filter by use of low temperature H<sub>2</sub>-plasma, without chemical exchange of carbides and nitrides in electrolytic residue collected with the filter; (2) separation method of cementite from the other carbides and nitrides, oxides, sulfides, selenides, etc., in halogen methanol solutions or non-aqueous electrolytes. compounds; (3) separative determination of sulfur as Ca-sulfide by the use of heated O<sub>2</sub> gas.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

当社における鋼中の非金属介在物分析  
Determination of Non-metallic Inclusions in Steel at Kawasaki Steel Corp.

吉田良雄\*  
Yoshio Yoshida

船橋佳子\*\*  
Yoshiko Funahashi

Kanji I

Yoshikazu Kamino

Synopsis:

Non-metallic inclusions in steel are analyzed by using a scanning electron microscope (SEM) and a wavelength-dispersive X-ray spectrometer (WDX).

され、最近では、日本鉄鋼協会・分析部会・鋼中希土類（RE）などの金属元素およびC、N、Sな  
 非金属元素の分析精度向上のために、共同研究<sup>1-3)</sup>および<sup>4)</sup>の共同研究等でも、

実施され、著しい成果が得られている。一方、二  
 次分離法については、化合物が単体または結晶の

### 2・1 金属元素

化合物のみでなく、複合したものも存在し、また、  
 粒子の大きさ、結晶状態などによって化学的ある  
 いは物理的性質が左右されるということがあって、  
 良好な方法はほとんど見出されていない。

本報では、当社で実施している一次分離法と介  
 在物構成元素の分析方法の概要を紹介し、併せて、  
 一次分離法および二次分離法に関する二、三の研  
 究結果<sup>1)</sup>について述べ

一次分離法、二次分離法における残さの捕集は  
 ろ過法によっており、酸化物系介在物の抽出分離  
 を目的としたハロゲン・メタノール分解法の場合、  
 ろ過材として東洋ろ紙 No.5C を、それ以外の場合  
 は有機質マイクロフィルター（ニユクリポアーフィ  
 ルターまたはゲルマンフィルター、孔径0.2 $\mu$ m）  
 を用いる。

元素別の分析は湿式化学分析法によっているの

えて加熱し、硫酸白煙処理を行う。

一方、酸化物その他の難溶性のものは溶融法によっており、残さをフィルターとともに白金るつぽに入れ、強熱してフィルターを灰化した後、融剤を加えてよく混合し、ガスバーナーで加熱して融解し、融成物を希 HCl または希  $H_2SO_4$  溶液に溶解する。なお、Nb 化合物の場合は、加水分解を避けるため酒石酸溶液を添加して行う。

ジャケット付) に入れ、HF 20ml, HCl 2ml を加え、密閉したまま  $150^\circ C$  で9時間加熱する。このようにして残さを分解した後、アルカリ蒸留-ビスピラゾン吸光光度法によって N を定量する。検量線は  $NH_4Cl$  標準溶液を用い、試料と同様に蒸留操作を行って作成する。上述の耐圧容器を用いるポンプ法<sup>8,9)</sup>は  $K_2SO_4 + H_2SO_4$  分解法に比べ、

Table I に示した  $LiBO_2 \cdot Na_2O_2$  混合融剤<sup>4)</sup>は、各種の難溶性無機化合物を簡単、迅速に融解でき、酸化物系在物分析におけるように、わずかな試料を用いて多種元素を同時分析する場合、特に有用である。

試料の溶融化が終れば、酸度を調整し、

が低く、変動も小さいので、最近ではもっぱら本法を用い、好結果を得ている。

### (3) S

S 分析は Sn(II)-強リン酸還元蒸留-メチレン青吸光光度法<sup>10)</sup>によっている。残さをフロロポア-

ルに溶解し、アセチルアセトン 100ml を加え、メ  
タノールで 1l にする。

つ、ほとんどの鋼種に適用できるが、Si 鋼ではケ  
イ酸ゲルが生じ、実用できない。よう素・メタノ

(4) 2-アセチルアセトン・トリチル酸系<sup>12)</sup>：トリチル酸

10g、2-アセチルアセトン 100ml、メタノール 100ml

をメタノールに溶解し、メタノールで 1l にする。

添加鋼では試料の分解に長時間を要するので、ほ  
とんど用いない。

(5) MSA 系電解液<sup>13)</sup>：サリチル酸 10g, TMAC

これらのはろ液を、メタノールに溶解し、100ml

10ml をメタノールに溶解し、サリチル酸メチル 20ml

およびメタノールを加えて全量を 1l にする。

報文は多く、問題点として、

(6) TEA 系電解液<sup>11)</sup>：TMAC 10g をメタノール  
に溶解し、トリエタノールアミン 20ml およびメタ  
ノールを加えて 1l にする。

(1) FeO, MnO は必ずしも全量を残さとして回収  
し得ないこと、  
(2) Al, Si の窒化物はそのほとんど全量が残さと  
して残り、特によう素・メタノール法の場合、Fe、

(7) TEA 系電解液 (Ba 添加)：TEA 系電解液 1l

100ml、BaCl<sub>2</sub> 10g、メタノール 100ml

られていたが、Table 2 の結果は必ずしもそうでないことを示している。硫化物の場合、単体の CaS はよく溶けるが、MnS と複合したものはよう素・

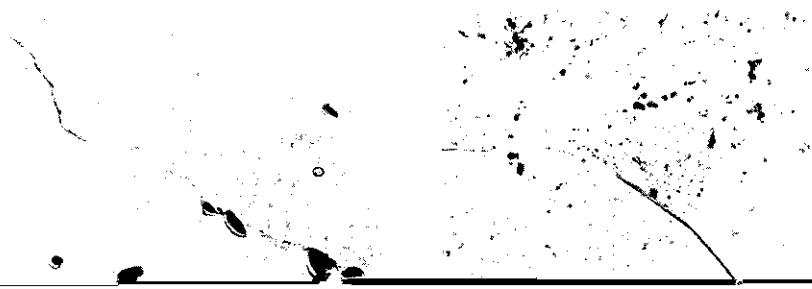
度で加熱後水冷した試料について、炭化物を電解抽出した場合の実験結果である。Fig. 1 のように、TiC の抽出率は AA 系電解液、SA 系電解液のい

る。

抽出率は SA 系電解液では AA 系電解液の約 1/2

臭素・メタノール法、よう素・メタノール法は製鋼分野の要請から、鋼中の酸化介在物分析のため開発され、確立された方法であるが、上述のように種々の問題点を含んでいることも事実である。したがって、得られた分析値についてはこれらの

比べ明らかに低い。これは、Table 3 の浸漬実験から明らかなように、Fe<sub>3</sub>C が SA 系電解液に比較的よく溶けることが一因と考えられる。なお、焼戻し温度が 800°C~1000°C の試料においても Fe<sub>3</sub>C が抽出されており、この Fe<sub>3</sub>C は加熱した試



(a) 1400°C×3.5h, WQ  
→900°C×2h, WQ

(b) 1400°C×3.5h, WQ  
→600°C×2h, WQ

Photo. 1 Carbon extraction replica of steel No. 1

Table 3 Chemical dissolution of TiC and Fe<sub>3</sub>C extracted from steels by immersing in AA-electrolyte

or SA electrolyte

Steel	Heat treatment	Carbide	Analytical results of extracted residues (% in steel)					
			before immersing		AA electrolyte immersing (16h)		SA-electrolyte immersing (16h)	
			Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe
No.1	1400°C×3.5h, WQ →600°C×2h, WQ	TiC, <0.1μm Fe <sub>3</sub> C	0.030	0.92	0.008	0.87	0.009	0.25
	1400°C×3.5h, WQ →900°C×2h, WQ	TiC, ca.0.1μm Fe <sub>3</sub> C	0.104	0.76	0.102	0.49	0.100	0.062

Table 5. Chemical Analysis of Steel

extracted residues (% in steel)



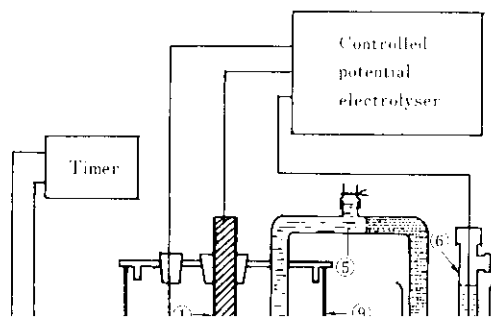


ば  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、硫化物 (Fig. 4, 5 参照) などにおいて、 $\text{TiC}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{NbC}$  はこの処理によって影響を受け

Fig. 2 は電位依存性が見られた RE 化合物の抽出例であるが、SA 系電解液を用いた場合、陽極電位が  $-350\text{mV}$  ではほぼ完全に抽出されるのに対して、これより貴側になると抽出率は低下する。一方、 $-250\text{mV} \sim -50\text{mV}$  ではほぼ一定した抽出率であり、興味ある現象といえる。

#### 4. 二次分離法

変化しないことが確認されている<sup>14)</sup>。一方、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{NbN}$  の場合、処理後の N 定量値は若干低下しており、これらの析出物が灰化処理によって変化しないとの確証は得られなかった。なお、処理後の C 分析値が低いものも見られたが、これは炭化物ではなく、残さに存在したフリー C の分解によるものであろう。本実験において、ニエクリボア-フィルターでろ別し、低温灰化処理した場合



炭素粉末と1:1の割合で混合し、加圧成型して10mmφの円板を調製し、白金線でAA系電解液中に吊し、参照電極の先端と試料との距離を約1.5mmに保持し、定電位電解装置(柳本社, VE-8型)を用い、手動により測定した。この場合、機種上の性能上5mA以下の電流値は正確には読み取れなかった。Fig. 4, 5には金属Cu(200メッシュ)についても記入したが、分解電位の序列はCuより

る。試料をこれらの雰囲気中で加熱し、試料中の  $700^{\circ}\text{C}$  で加熱した場合、 $\text{FeS}$  および  $\text{CaS}$  は融化する。

特定の化合物を選択的に分解し、この処理によって影響を受けない安定なものとの分離が行われる。分解し、S はすべて揮散するのに対して、 $\text{CaS}$  は一部  $\text{CaSO}_4$  に変化するが、S は残留する。した

## 5. 総括

日常業務において、鋼中の各種非金属介在物の分析が行われる。よう素・メタノール法および臭

CaO-SiO<sub>2</sub> 複合酸化物は若干溶ける。

(2) 上述の AA 系電解液に BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, ZrC, ZrN はほとんど溶けないが, TiC (< 0.1 $\mu$ m), NbC, NbN は若干溶ける。Fe<sub>3</sub>C はかなりよく溶ける。