

高炭素高クロム鋼中のクロム分析方法

佃 清*

The Quantitative Analysis of Cr in High C High Cr Steel

By Kiyoshi Tsukuda
Yasugi Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The chromium in high C high Cr steel exists in the form of carbide, hence usual kinds of mineral acids cannot decompose it completely. It follows that in the analysis of Cr in such steel by the J.E.S. or other methods insoluble matters including Cr carbide need to be fused by alkali. This disturbs the analysis considerably.

While hydroperchloric acid has been known as the most suitable reagent for perfect decomposition of Cr carbide, it is reported also that only low analytical value can be obtainable by the method in which this acid is used.

After a long series of investigation in this shortcoming, the writer worked out a rapid and reliable method of Cr analysis by combining the hydroperchloric acid and the potassium permanganate methods.

〔I〕 緒 言

鉄鋼のクロム分析中当初の酸溶解にて炭化物が析出した場合、J.E.S.法⁽¹⁾にてはこの残渣をアルカリ熔融することによつて分解する方法を採用しているし、Lundell氏その他⁽²⁾は混酸を使用するとか、塩酸、硝酸、硫酸を逐次加えてゆく方法を提案している。然し前者は数多い試料を日々処理せねばならない作業分析としては、煩雑で且つ時間を要する欠点があり、後者は高炭素高クロム鋼（特にダイス鋼等は焼鈍して切削試料を調製する結果、炭化物粒の粗大化をきたしている）に就いては、クロムの分析値が極めて低値を示すことが実験結果から知られた。従つて効果的に作業を進行せしめるようにするためには、完全に且つ迅速に炭化物を分解する方法として、試薬類によつて簡単にその目的が達せられることが望ましい。そこで種々の試薬を検討した結果、相当以前から研究され、又諸種の分析に使用されている過塩素酸を採用することによつて良結果を得ることがわかつた。

温時に於ける70%以上の過塩素酸の強力な溶解性と酸化性は、すべての炭化物を分解するのに十分であるが、クロム分析に際しては定量的でないことが、Knowless氏によつて鮮明されていて、これはLundell氏に

* 日立製作所安来工場

よれば⁽³⁾過塩素酸が分解して生成した塩素及び塩化物等の還元をうけて、入念に操作するもクロムの酸化が不十分であつて、低クロム鋼に就いては誤差は無視し得るけれども、高クロム鋼は大きな影響を与えることを指摘しているし、石丸氏⁽⁴⁾は分解生成物中、塩素、塩化物の外、主として過酸化物の還元性を重視し、やはり過塩素酸単独による定量性は認められない旨報告している。

然し過塩素酸の分解して生成した塩素及び過酸化水素は、約30c.c.の水に稀釈した後、約3分間煮沸することによつて駆除されるし、又硝酸銀の添加によつて塩素をおさえることもできる。そしてクロムの定量には過満俺酸の酸化が確実であることは定説である。

著者は過塩素酸によつて試料を完全に分解したる後、妨害物を除去し、過満俺酸加里で酸化することによつてクロムを完全に全部6価とするJ.E.S.法を併用することによつて、高炭素高クロムの試料につき実験をなしたる結果は良好であつて、この改良法を作業分析に採用して、又効果をあげている。

〔II〕 分 析 方 法

試料を500c.c.容ビーカーに秤取し、硫酸(1:6)約70c.c.を加え熱源にて溶解したる後、70%過塩素酸約20c.c.を添加して完全に分解し、溶液を引続き加熱濃縮

し濃厚な白煙を発生せしめ、赤色沈澱の生成を認めてより 20 分間経過したら熱源より去り少しく冷却する。これに温湯約 30c.c. を加え再び加熱し、約 3 分間煮沸し続ける。この時多量の珪素又はタングステンの沈澱を認めたらば、次いで濾別して得た濾液を温湯にて稀釈し、溶液全量を約 250c.c. とし、加温して煮沸程度にし、飽和過満俺酸加里溶液を滴下しつつ能く攪拌してクロムを酸化し、溶液が過満俺酸の紫紅色を呈するにいたつて尙引続き約 15 分間煮沸し、過剰の過満俺酸加里の大部分を褐色の二酸化過満俺に変わった後、20% 硫酸過満俺溶液約 1c.c. を注加して約 5 分間煮沸し、過満俺加里を完全に分解する。かくして得た溶液を冷却することなく直に予め作製済のアスベスト濾斗をもつて、500c.c. 容三角フラスコに濾過し、温湯にてビーカー及び濾斗上を約 5 回洗滌する。洗滌終了したら流水中にて冷却し、次いで 0.1N 硫酸第一鉄安母溶液を滴加しながら振盪し、クロム酸の黄色が消失し緑色を呈してより尙過剰に加え、これを 0.1N 過満俺酸加里溶液にて逆滴定し、常式に従

つてクロム値を算出する。尙試料秤取量は J.E.S. 法に準ずる。

〔III〕 実 験

通常分析作業上本改良法を適用せねばならない試料、即ち塩酸、硝酸及び硫酸等にて分解不十分な高炭素高クロムの鋼種は、主としてダイス鋼、高速度鋼等であつて、それ等の中一部の成分範囲を第 1 表に示した。

次に実験に使用した試料は、該当する標準試料が入手困難なため、日立製作所安来工場吹製品中対照となる鋼種の内から選んだ 5 箇で、それ等のクロム以外の共存元素の含有量と共に第 2 表に示し、又生成炭化物の状態を WCD (試料番号 3) に就いて示したのが第 1 図である。

実験は試料完全溶解 (炭化物分解) 法としての適法を結果値から判断するため、滴定法は J.E.S. 法にて行い、種々のインデキータは使用しなかつた。依つて比較法 J として (1) J.E.S. 法中備考 3. 適用法と無視法、(2) J.E.S. 法に比較して硝酸の使用量をふやした法、(3)

第 1 表 成 分 規 格

Table 1. The Standard of Chemical Composition (Yasugi Works)

鋼 種		成 分 規 格 (%)										
区分	名 称	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Co
ダ イ ス 鋼	CRD	2.00 ~2.20	<0.40	<0.60	<0.03	<0.01	<0.50	12.00 ~15.00	—	—	—	—
	WRD	1.80 ~2.20	<0.40	<0.60	<0.03	<0.01	<0.50	12.00 ~15.00	2.50 ~3.50	—	—	—
	WCD	2.00 ~2.40	<0.30	<0.60	<0.03	<0.01	<0.50	2.00 ~3.00	5.00 ~8.00	—	0.50 ~1.00	—
	Alidic	1.40 ~1.60	<0.40	<0.60	<0.03	<0.01	<0.50	11.00 ~13.00	—	0.50 ~0.80	0.20 ~0.50	—
	WD	2.00 ~2.40	<0.40	<0.60	<0.03	<0.01	<0.50	2.50 ~3.00	10.00 ~12.00	<0.30	—	—
高 速 度 鋼	SKH ₃	0.65 ~0.85	<0.35	<0.60	<0.03	<0.03	—	3.50 ~4.50	17.00 ~19.00	—	0.50 ~1.00	3.50 ~4.50
	SKH ₂	0.65 ~0.85	<0.35	<0.60	<0.03	<0.03	—	3.50 ~4.50	17.00 ~19.00	—	1.00 ~1.50	9.00 ~11.00
	X 00	0.75 ~0.85	<0.30	<0.60	<0.025	<0.01	—	3.50 ~4.50	11.00 ~13.00	—	1.60 ~2.00	3.50 ~4.50
	X 000	0.75 ~0.85	<0.30	<0.60	<0.025	<0.01	—	3.50 ~4.50	14.00 ~16.00	—	1.60 ~2.00	9.00 ~11.00

第 2 表 試 料 及 び そ の 成 分

Table 2. The Chemical Composition of Specimen

試 料		他 成 分 含 有 量 (%)										Cr %
No.	名 称	C	Si	Mn	P	S	Ni	W	Mo	V	Co	(規 格)
1	CRD	2.18	0.28	0.37	0.023	0.008	0.11	—	—	—	—	12.00~15.00
2	WRD	2.02	0.10	0.48	0.027	0.010	0.24	3.24	—	—	—	12.00~15.00
3	WCD	2.97	0.07	0.40	0.022	0.006	0.12	6.00	—	0.60	—	2.00~3.00
4	ALD	1.60	0.27	0.31	0.018	0.008	0.30	—	0.57	0.43	—	11.00~13.00
5	X 000	0.78	0.14	0.37	0.023	0.003	0.04	15.02	—	1.82	9.40	3.50~4.50

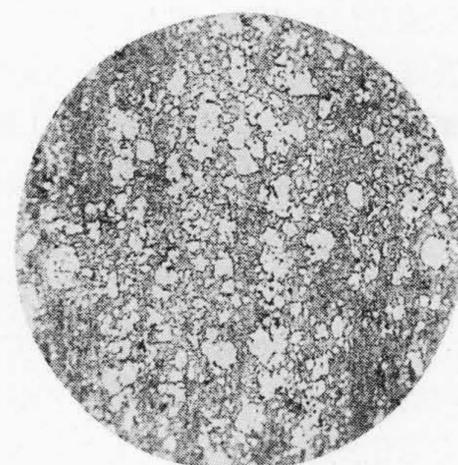
第3表 各種試験法による実験値
Table 3. The Experimental Value by Each Method

試料 No.	名称	J. E. S. 法		HNO ₃ の使用量を ふやした法		Lundell 氏による 温酸法(HCl 20c.c., HNO ₃ 10c.c., H ₂ SO ₄ 10c.c.)	栗田氏による過塩素酸 法(HCl 20c.c., HNO ₃ 10c.c., H ₂ O 20c.c.→ HNO ₃ 20c.c.→HClO ₄ 20c.c.→AgNO ₃ , H ₃ PO ₄)	改良法
		備考(3) を適用した法	残渣を無視した法	5c.c. 使用	10c.c. 使用			
1	CRD	12.48	11.96	12.06	12.14	12.15	12.24	12.47
2	WRD	13.34	12.61	12.95	13.00	13.02	13.11	13.33
3	WCD	2.29	2.03	2.05	2.04	2.11	2.21	2.30
4	ALD	11.77	11.25	11.35	11.45	11.50	11.53	11.77
5	X000	4.37	4.15	4.07	4.02	4.21	4.28	4.36

備考 数値は実験値二つ宛の平均値

第4表 改良法による分析結果
Table 4. The Results of Obtained by the Reformed Method

標準溶液使用量		改良法による 分析結果 Cr量(g)	計算値と分析 値との差(g)
c.c.	相当 Cr 量 (g)		
2	0.02	0.0199	-0.0001
5	0.05	0.0500	±0.0000
7	0.07	0.0698	-0.0002
10	0.10	0.0100	±0.0000
15	0.15	0.1499	-0.0001
20	0.20	0.1998	-0.0002



第1図 WCD の生成炭化物の状態
Fig. 1. Microstructure of Annealed H.C, Cr, W Dies (WCD)

Lundell 氏提案の温酸法、(4) 栗田氏⁽⁵⁾提案の HCL+HNO₃+HClO₄ 法、及び(5) 著者の採用した改良法を平行的に実施し、その結果を第3表に示した。

次にクロムの酸化限界を確認するため、試薬をもつて標準液をつくり、その一定量を採つて改良法にて操作した結果を第4表に示した。使用試薬は K₂CrO₄ と FeSO₄·7H₂O とで、最純 K₂CrO₄ 18.67g を秤取し、少量の水

にて少しく加温して溶解し、冷却後 500c.c. メスフラスコ中に注入し水にて標線迄稀釈したるものにして、本液 1c.c. はクロムの 0.01g を含有す。この K₂CrO₄ 標準溶液の一定量をビューレットよりとり、これに FeSO₄·7H₂O の一定量を加え、Fe+Cr が 1g なるごとくして用いた。

第5表 備考3を含む J.E.S. 法による結果と他方法との比較数値
Table 5. Comparison Results Obtained by J.E.S. Method and the Others

試料 No.	名称	J. E. S. 法		HNO ₃ の使用量を ふやした法		Lundell氏に よる温酸法	栗田氏による 過塩素酸法	改良法
		備考(3)を 適用した法	残渣を無視した法	5c.c. 使用	10c.c. 使用			
1	CRD	100	95.83	96.63	97.28	97.36	97.28	99.92
2	WRD	100	94.52	97.08	97.45	97.60	98.28	99.93
3	WCD	100	88.65	89.52	89.09	92.14	96.51	100.43
4	ALD	100	95.58	96.43	97.71	97.70	97.96	100.00
5	X000	100	94.97	93.14	91.99	96.34	97.94	99.77

〔IV〕 検 討

第2表に示した供試料の含有元素中炭化物を形成するものは、クロムだけでなくタングステン、モリブデン、バナジウム等も又そうである。故に比較的クロム含有量の低いWCDも一緒に取扱った。又、クロム定量法としてはLundell氏も石丸氏もそして栗田氏も、酸溶解後残渣を生じた場合はそれを熔融処理し、滴定に際しては諸種のインデケーターを使用している。然し、その著書⁽⁶⁾又はレポート⁽⁷⁾を些細にみると高炭素高クロムの試料にはふれていないように思われるが、本実験ではその検討はなしていない。その結果、Lundell法とゆうは炭化物処理に関するLundell氏提案の方法の中の一つをとつたし、栗田法もそうであつた。

それ故に本実験は結果的に、残渣処理をして完全に分解してから定量したりクロム値を基準に、緒種の分解法の結果値に及ぼす影響を数値的にみたものである。それを集録した第3表から、備考3を含むJ.E.S.法による結果値を100として、他方法のそれを比較した数値を第5表(前頁参照)に纏めた。

第5表より、J.E.S.法では3c.c.使用する硝酸を5c.c., 10c.c.にしても、分解酸を加温してから注加しても(Lundell法)、過剰の硝酸で酸化してから過塩素酸で分解しても(栗田法)、いづれにてもクロムの定量は不完全で、そして誤差範囲は大きすぎる。改良法にては誤差値は±0.5%以内(即ち、例えばクロム10%のもので誤差値は±0.05%)で、作業分析値としては良好と云える。

Knowless氏による過塩素酸法では99.5%迄クロムを酸化しているけれども、栗田法にみる結果は約3%の低値しかあらわさないものもあるが、これは実験操作に因るより切削試料の形状とか処理時間を急いだ結果と思

われる。

第4表によつてクロム定量分析法としての改良法の再現性をみると、誤差範囲が±0.0—0.02にとゞまり良好だと思われる。

〔V〕 結 言

作業分析上高炭素高クロム鋼、主としてダイス鋼、高速度鋼等のクロム分析方法として改良法を試み、好結果を得た。即ち

- (1) 熔融操作の煩雑を除去するため過塩素酸を使用し、
- (2) 過塩素酸による定量妨害は、溶液の煮沸と過満俺酸加里による完全酸化をもつて除去した。
- (3) 実験の結果その再現性は十分なるものと認められ、
- (4) 本改良法による時は、作業分析としてJ.E.S.法と比較し、試料5箇につき約3時間の短縮となつた。

尚クロム及び炭化物等の関連に於て当然考慮されるバナジウムに就いては引続き実験中である。

終りにのぞみ本法確立に御助言を与えられた小柴冶金研究所長に敬意を表し、御援助下さつた高堂主任、実験を手伝つた花岡君に感謝の意を呈す。

参 考 文 献

- (1) 臨時日本標準規格 No. 351 (昭 17. 9)
- (2) Lundell, Hoffman, Bright: Chem. Anal. of Iron & Steel, 296.
- (3) (2) に同じ
- (4) 石丸三郎: 日本金属学会誌、5, 307, 384.
- (5) 栗田常雄: 鉄鋼迅速分析法、234.
- (6) (2), (5) に同じ
- (7) (4) に同じ

高 速 度 鋼

日立製作所冶金研究所長 小柴定雄 著
工 学 博 士

(誠文堂新光社)

A列5判 230頁 美装クロス箱入 定價 250円 十 32円

販 賣

日 立 評 論 社

東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地
(新 丸 ビ ル 7 階)