

Fig. 1. Relations with basicity of slags and P. H. value of their aqueous extracts.

範囲の MnO が加わったものは同様の傾向を示すものと考えてよからう。但し 10% の方が値が高くなっている。

所で問題なのは FeO であつて図に見る通り曲線が滑かではなく波を画いて変動している。尤も FeO は第一鉄より作製したのであるが、それでも純粋のものは得難いのであるが、この変動は FeO の純度でなくて、その性質とか挙動とかに基ずくと考えられる。図より分る通り FeO は PH 法を不正確にする成分である。次に FeO 20%, MnO 10%, MgO 10% 添加したものは、塩基度 2 の所で非常に不定であつた。しかもこの塩基度と P. H. 値とは何等関係がありそうに思われな程である。

結言として、CaO-SiO₂ 2 元系では応用できるように思われるが、他の共存成分特に FeO が加わると P. H. の読みを著しく変動させる。共存成分の影響は一定の法則にまとめ難いようである。

(116) 18-8 不銹鋼中非金属介在物の定量に就て (I)

(硫酸法による抽出残渣の分析結果に就て)

On the Determination of Non-Metallic Inclusions in Stainless Steels by Sulphuric Acid Method.

Hideo Higashide, et alius
住友金属工業鋼管製造所

細田 薫
○東出 秀雄

I. 緒言

鋼の良否を何で判定するかという事は仲々難しい問題であるが最近の傾向として、顕微鏡的検査による inclusions 或いは砂疵などの少いもの、即ち清浄度のよい鋼が要求せられる様になつた。一方従来より酸素含有量の少い鋼を造る事は製鋼上常に考慮せられる所であつて、酸素含有量の少い清浄度のよい鋼を造る事が製鋼工場における最大の目標であつた。

最近当所においても軸受鋼或いは stainless 等特殊鋼の多量生産が行われる様になり、酸素分析と共に鋼中に微量に存在する所謂非金属介在物の分析がこれ迄と違つた意味において重要視される様になり、非金属介在物の抽出方法並びに抽出残渣中の組成分析、或いは各種成分の分析法が問題となつてきた。

そこで著者等は取敢えず硫酸法によつて、現在問題になつている所の 18-8 系不銹鋼の非金属介在物の定量法について種々検討を行いつつあり、その一部は既に発表したり所であるが、その後更に多量の試料について真空熔融法による酸素分析と比較検討を行つた所、若干の興味ある現象を得たのでそれ等の結果について報告する。

II. 分析方法

分析方法としては学振法に準拠せる硫酸法を採用したのであるが、試料溶解における時間の問題および溶解中における珪素のゲル化を考慮して、削片試料 30 g を採取する事とし、従つて抽出後の残渣分析に当つては吸光度法による微量分析法を採用した。それ等の概略は Table 1~2 の如くである。

なお上記分析方法を実施するに当つての注意事項を述べれば次の如くである。

1) 熱処理条件について

試料中に Cr-carbide が存在すると酸溶解の際に不溶性残渣として残留し爾後処理即ち、飽和過マンガン酸加里による炭化物分解処理によつても分解されないで分析は失敗に終る事となる。このため予め、熱処理によつて炭化物を austenite 中に固溶させておく必要がある。

適当な熱処理条件は C 量および Ni, Cr 量によつて若干異なるので常に組成を考慮して選ばなければならないが、C 0.08% 以下の 18-8 系 stainless 鋼に対しては 1100°C 前後で加熱後急冷 (ice water) するがよいと考える。実験結果によれば加熱条件の悪い場合には微量の黒色不溶残渣が認められた事がある。

2) 再現性について

Table 1.

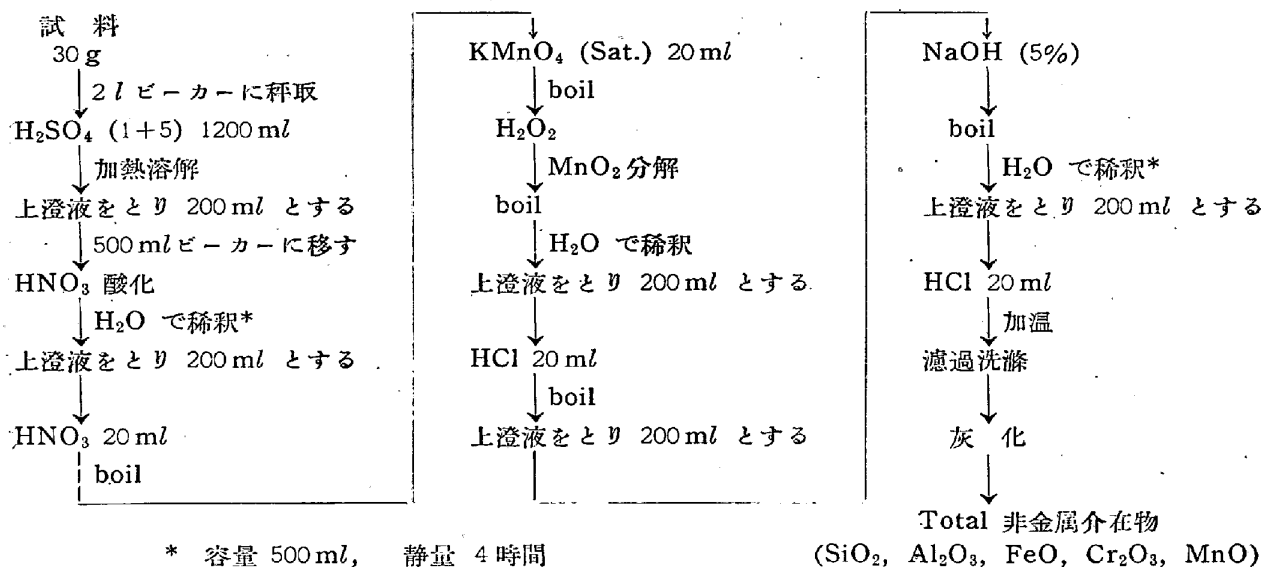
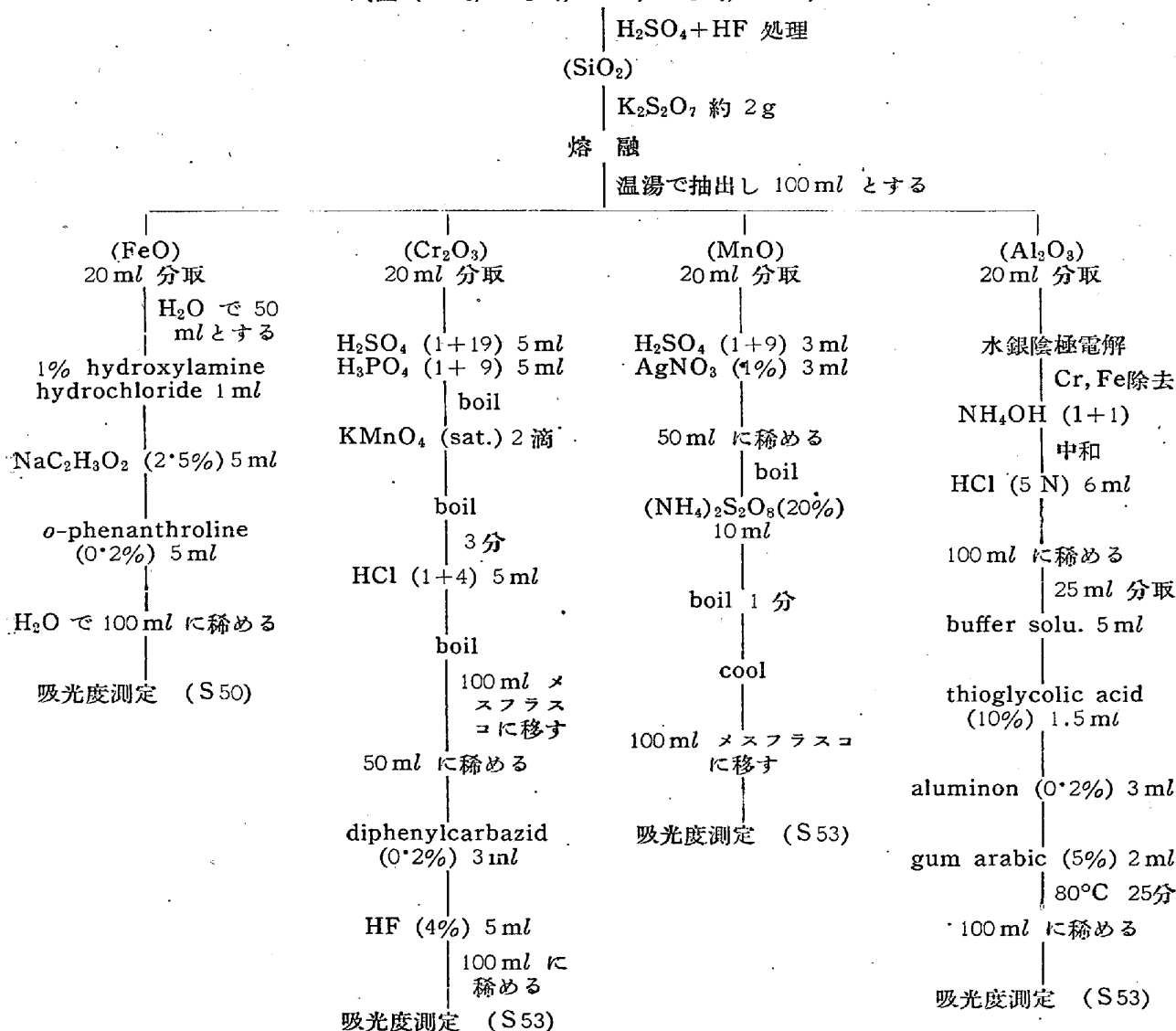


Table 2.

残渣 (SiO₂, Al₂O₃, FeO, Cr₂O₃, MnO)



分析操作を常に一定にして定量を行う事は絶対条件であるが、この場合熱処理が適当であつて黒色の不溶残渣が認められないときは比較的よい再現性を示す様に思われる。

なお硫酸抽出後の残渣について HClO_4 処理によつて、炭化物を分解せんとする方法も考えられるが硫酸法に比し約 1/2 程度の低値を示し、 SiO_2 を除いては何れの酸化物も溶解され特に Al_2O_3 , Cr_2O_3 等の減量が目立つが、これはこれ等の介在物が HClO_4 処理によつて相当溶解される事を示すもので、carbide の分解のために HClO_4 処理を行う事は不適当な事が分る。

III. 定量結果並びに分析結果に対する考察

1100°C1h 加熱後水冷した 18-8 stainless の種々なる試料について、硫酸法によつて残渣を抽出し上述の分析操作に従つて非金属介在物の定量を行つた。それ等の結果を示せば Table 3 および Fig. 1~2 の如くであつて、真空熔融法による酸素量の多いもの程 total inclusions 量も多く、特に Cr_2O_3 , MnO が多くなる事が認められ酸素量と inclusions の間には相関性のある事が知られる。またこれ等の試料について清浄度或いは砂疵判定を行つた結果を示せば Table 4 (省略) の如くであつて、清浄度と分析による inclusions 量との間には相関性は認められないが砂疵判定の結果は酸素量の多いもの程即ち、total inclusion の多いもの程悪い結果を示して相関関係のある事が知られる。

なお inclusions の抽出率として真空熔融法によつて求めた酸素量と抽出酸化物より計算して求めた酸素量との比をとれば、硫酸法に得られる酸素の抽出率は 17~100% と大きなバラッキのある事を示し、特に Fig. 1 (図省略会場で掲示) に示される如く抽出率は inclusions の Al_2O_3 を酸素量に換算したものと真空熔融法による酸素量との比 ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_2)/\text{O}_2(\text{真空法})$) の高いもの程よくなる傾向が認められる。また興味ある現象として酸素量が増すと急激に inclusions 中に Cr_2O_3 , MnO が増加する事で、その増加率も inclusions 中の Al_2O_3 生成率と相関性があり Fig. 2 (図省略、会場で掲示) に示す如く、 Al_2O_3 量が増せば Cr_2O_3 , MnO 量は減少する事である。

即ち脱酸に Al を使用すれば硫酸可溶性 inclusions が Al_2O_3 に酸化されて、硫酸法による inclusions の抽出率は増加すると共に Cr_2O_3 , MnO 等も一部還元され、或いは生成を阻止されて Al_2O_3 が生成されるものと考えられる。

更に特に興味ある問題として 18-8 不銹鋼の熱間加工性は鋼中に存在する酸素量によつて大きな影響を受ける事で、酸素量の少い鋼程熱間加工性の良好な事が報告²⁾され更に inclusions と熱間加工性との関係も次第に明らかになりつつある事である³⁾。

IV. 結 言

数種類の 18-8 不銹鋼について硫酸法による非金属介在物の定量法を検討した。それ等の結果を要約すれば次の如くである。

(1) 硫酸法によつて非金属介在物の定量を行う場合クロム炭化物が存在すると、抽出残渣中に残り、分析は失敗に帰すので熱処理には充分注意すべきである。

(2) 硫酸法による 18-8 不銹鋼中の非金属介在物の定量結果は真空熔融法による酸素量と相関性を示し、酸素量の多いもの程非金属介在物の量も多くなる。

(3) 酸素量が増すと非金属介在物量は急激に増加する傾向を示し、特に Cr_2O_3 , MnO の増加が甚しい。

(4) 真空熔融法にて定量した酸素量に対し、硫酸法にて定量した全酸化物を酸素量に換算した場合の抽出率は 17~100% と大きなバラッキを示し、その抽出率は Al_2O_3 を酸素量に換算したものと真空熔融法による酸素量との比 ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_2)/\text{O}_2(\text{真空法})$) の高いもの程よくなる傾向がある。従つてこの比の低いもの程硫酸可溶性酸化物が多く存在するため硫酸法の適用は困難である。

(5) 残渣中の Al_2O_3 量と Cr_2O_3 並びに MnO 量は相関連性があり、 Al_2O_3 量が増せば Cr_2O_3 量は減少する。

(6) 非金属介在物と砂疵との間には相関性がある様に見受けられる。

文 献

- 1) 細田, 東出: 日本金属学会昭和 30 年秋期 (第 37 回) 大会講演発表
- 2) 森島: 日本鉄鋼協会昭和 30 年秋期 (第 50 回) 大会講演発表
- 3) 〃: 日本鉄鋼協会昭和 31 年春期 (第 51 回) 大会講演発表予定