

しぼりは次第に上昇しているが、中心部ではこれが認められずひくい値を示している。つぎに Fig. 4 ㉔の鋼塊についてみると、① 240×260 角鋼片の外部・中間部・中心部における伸び、しぼりの差は㉔に比しはるかに大きい。しかしこれを 200 丸、180 丸に圧延すると、同様に内外部の性質の差は減少し均等化する。とくにこの傾向は㉔に比し顕著に認められる。また横方向の伸びしぼりも中間部・中心部ともにいちじるしく向上している。なお引張強さ衝撃値は㉔と同様、同一断面内あるいは圧延による差はあまり認められない。

すなわち㉔㉕ともに外部の靱性値(とくに伸びしぼり)は圧延比 4~5 以上では圧延比に関係せず大体一定値を示しているのにたいして、中間部・中心部では圧延比のすくない間では外部の値に比しかなりひくい値を示している。しかし㉔鋼塊では圧延比 15~20、㉕鋼塊では 8~12 で内外部の性質が等しくなる。とくに注目すべき点は圧延鍛錬によつて横方向の靱性値はむしろ向上している点である。

なお分析の結果では㉔㉕ともにさきの㉔の T 鋼片ほどのいちじるしい偏析は認められなかつたが、わずかに㉔鋼塊(セミキルド)は㉕鋼塊(キルド)に比し、断面内の偏析がいくぶん大きい。また顕微鏡組織は同一断面内では中心部から外部へゆくにしたが、また圧延の進むほど微細化している。

IV. 考 察

㉔の結果で、T 鋼片での内外部の性質の差は、B 鋼片ではあまり認められないところから、また化学成分、サルファープリントなどから判断して主として偏析に起因するものと考えられる。衆知のごとく鋼塊は大型化するほど偏析傾向は増大すが¹⁾、か様な鋼塊偏析が鍛錬後の材質、とくに靱性値にいちじるしい悪影響をあたえることは W. Coupette²⁾によつて詳細に報告されている。今回の試験でも偏析の影響がかなり大きな影響をあたえているものと判断された。また㉔㉕鋼塊の圧延比にたいする性質の変化の中、とくに横方向の伸びしぼりが圧延比の増大によつて改善される点は注目すべき点である。従来の鍛造比に関する多くの実験は、鍛造比が 2~3 をこえるとむしろ減少することを示しており、わずかに伊丹氏の炭素鋼および Ni—Cr 鋼(1.4t 鋼塊)についての鍛造比の研究³⁾および小平氏のリムド鋼塊の気泡圧着試験に関連した圧延比と材質の関係についての研究⁴⁾で今回と同様の結果が認められているにすぎない。

V. 結 言

1. ㉔㉕鋼塊とも、圧延比 4~10 の分塊鋼片では同

一断面内で内部の性質、とくに靱性値は外部に比しかなりおとる。

2. ㉔㉕鋼塊における内外部の性質、とくに伸びしぼりは圧延比の増大によつて、外部では圧延比 5 以上ではほぼ一定値を示し、一方内部では次第に向上し外部の値に近づいてくる。

2. とくに圧延による横方向の性質の改善は注目すべき事実である。

4. 圧延鋼片の断面内組織は同一断面内では中心部から外部へゆくにしたが、また圧延比の増大につれて微細化する。

文 献

- 1) J. Iron & Steel Inst. 113 (1926) p. 39~176, 117 (1928) p. 401~571
- 2) W. Coupette : Stahl u. Eisen 61 (1941) s. 1036
- 4) 伊丹 : 鉄と鋼 22 年 8 号付録 (1936) p. 8
- 3) 小平 : 八幡製鉄研究所, 研究報告 Vol. XVI “縁付鋼塊の研究” (昭和 12 年)

(60) ステンレス鋼の加熱条件と脱錆性について

Effect of Heating Condition on Descaling of Stainless Steel.

Akira Sakihama, et alius.

神戸製鋼所, 神戸研究部

中野弘一・○先浜 昭・荒川 要

I. 緒 言

ステンレス鋼の高温加工あるいは熱処理中に生成するスケールの除去は普通鋼や低合金鋼の場合と比較していちじるしく困難であるが、脱錆の難易は鋼材の加熱方法あるいは加熱雰囲気によりいちじるしい影響をうけるものであり、とくに重油炉で加熱をおこなう際にはしばしば硫黄の害が問題となつている、この点をあきらかにするため実験室的規模において脱錆性と加熱雰囲気との関係をしらべるとともに“sulphide attack”についても考察をおこなつた。

II. 実験方法ならびに結果

A I S I 316 型ステンレス鋼を供試材とし、Table 1 に示すような 7 種の雰囲気中で 1100°C において加熱酸化をおこなつた。なお酸化増量測定ならびに X 線回折に用いた試片は空冷し、脱錆試験にもちいた試片は水冷をおこなつた。

Fig. 1 に示すごとく酸化量は SO₂ の存在しない時は

Table 1. Gas composition of atmospheres used

Atmospheres	Composition (%)						SO ₂
	N ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	O ₂	
Oxidizing	70	16	0	13	0	1	0
Neutral	71	16	0	13	0	0	0
Reducing	70	16.26	0.74	12.74	0.26	0	0
Oxidizing+SO ₂	70	16	0	13	0	1	0.3
Neutral+SO ₂	71	16	0	13	0	0	0.3
Reducing+SO ₂	70	16.26	0.74	12.74	0.26	0	0.3
Dry air	79	0	0	0	0	21	0

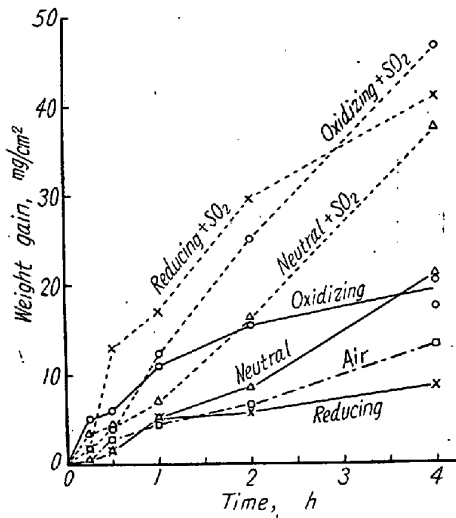


Fig. 1. Influence of gas composition on oxidation rate at 1100°C

スケール中に sulphide あるいは oxysulphide をふくみ (腐食性ならびに X線回折法によつて確認) いわゆる “sulphide attack” がおこっているが、その他の場合のスケールは内層に金属相の混在する緻密な層をなしており割れ目や間隙はすくない。

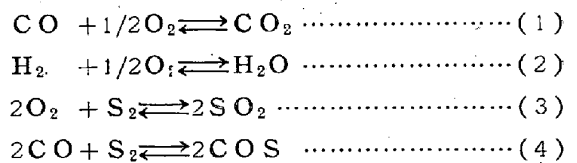
つぎに 4×8×25 mm² の試片上に生成したスケールの HNO₃ 10%~+HF 2% (60°C) 浴による脱銹試験結果を Table 2 に示すが、一般に加熱時間 15mn のスケールの方が 30mn の場合より落ちがたい。酸化性、中性、および還元性いずれの場合も SO₂ が存在しないときのスケールは 15mn 以内で落ちるが乾燥空气中で生成したスケールはいくぶん落ちがたい。

いずれの場合も SO₂ が存在すると脱銹困難となり、還元性雰囲気においてはこの傾向はとくにいちじるしく 15mn 加熱のスケールでも 60mn 以内で落ちることは不可能となる。またこのような場合は地金の溶解量も多くなり、還元性の場合には肌荒れがいちじるしく、かつ表面附近に粒界腐食が認められる。

III. 考 案

“Sulphide attack” のおこる条件をあらかじめするため上記実験条件附近のガス組成、SO₂ の存在量および温度などの因子について平衡論的な考案を加へた。

すなわちつぎの平衡関係を考へ



P を各ガスの分圧、K を各反応の平衡定数とすると上式より、

$$S = \left\{ \sqrt{K_4} P_{\text{CO}} + \sqrt{\frac{K_3}{K_2^2} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2} \right\} \sqrt{P_{\text{S}_2}} + 2P_{\text{S}_2} \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式より P_{CO₂} + P_{CO} = 0.17atm, P_{H₂O} + P_{H₂} = 0.13 atm なるとき P_{CO₂}/P_{CO} を種々に変へた場合の S = 0.003 atm および S = 0.001 atm に対応する 1100°C

還元性、中性、酸化性の順に大となつてはいるが、一方 SO₂ が存在するといずれの場合も酸化はいちじるしく促進される。Photo. 1 は加熱時間各 1 h の場合のスケールの断面組織を示すものであるが還元性において SO₂ が存在する時はスケールは粒界にそつて網目状に発達し、

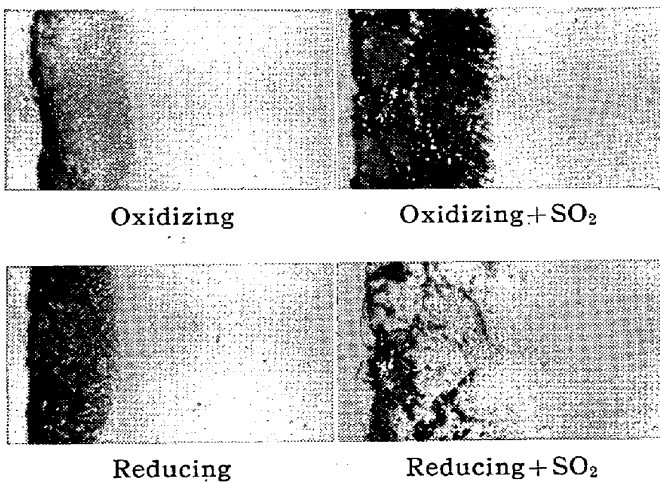


Photo. 1. Microstructure of scales formed at 1100°C (1 hr) under various atmospheres. ×400 (×1/2)

Table 2. Descaling of specimens heated at 1100°C (W. Q.) in various atmospheres

Heating condition		Weight change during scaling (mg/cm ²)	Weight loss during descaling (mg/cm ²)	Recovered scale (mg/cm ²)	Time required for descaling (mn)
Atmospheres	Heating time (mn)				
Oxidizing	15	- 0.20	- 6.20	0.88	9
	15	- 0.25	- 5.66	0.87	7
	30	- 1.79	- 12.80	4.05	13
	30	0.0	- 8.13	1.08	11
Neutral	15	- 0.35	- 6.65	0.80	10
	15	- 0.45	- 6.51	1.00	9
	30	- 2.02	- 12.17	3.04	13
	30	- 2.04	- 11.58	3.01	11
Reducing	15	- 1.03	- 7.58	1.41	8
	15	- 1.07	- 7.14	1.06	7
	30	- 2.37	- 12.16	3.24	16
	30	- 1.84	- 11.20	2.79	12
Oxidizing+SO ₂	15	- 4.74	- 10.43	2.45	25
	15	- 2.97	- 8.62	1.34	25
	30	- 9.16	- 15.60	2.84	45
	30	- 8.72	- 11.45	2.38	20
Neutral+SO ₂	15	- 3.04	- 15.50	2.58	50
	15	- 11.70	- 23.70	6.21	>60
	30	- 27.76	- 30.60	5.95	>90
	30	- 15.30	- 23.44	6.09	30
Reducing+SO ₂	15	- 13.67	- 28.18	4.91	>90
	15	- 17.48	- 21.72	3.30	>60
	30	- 24.71	- 49.96	10.36	>90
	30	- 22.04	- 32.54	4.42	>60
Dry air	15	+ 0.13	- 6.34	0.18	15
	15	+ 0.16	- 5.80	0.04	13
	30	- 3.98	- 13.69	1.87	55
	30	- 4.87	- 10.08	0.82	45

における sulphur potential ($RT \ln P_{S_2}$) をもとめ FeS および MnS の sulphur potential とともに Fig. 2 に示した。

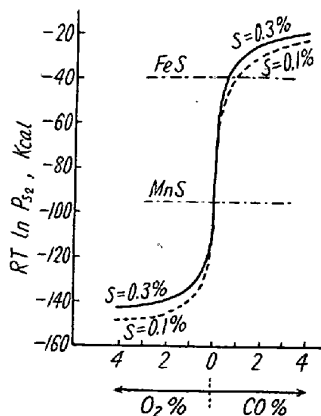


Fig. 2. Effect of gas composition on sulphur potential at 1100°C. CO₂+CO=17%, H₂O+H₂=13%

(横軸は便宜上 O₂ および CO の過剰量を容量%で表わした)。すなわち CO 過剰量 1% 以上では FeS が生成する可能性があり、それ以下では sulphur potential は急激に小さくなるが、中性 ($P_{CO} = O = P_{O_2}$) 附近でも MnS 生成の危険がある。1100°C における Ni および Cr の硫化物の sulphur potential の値は不明であるが Cr の硫化物の値は FeS と MnS の中間と考えられる。そのほか安定な複硫化物、固溶体、などが生成する場合には FeS 生成の場合よりさらに容易に “sulphide attack” がおこる可能性がある。Fig. 3 (図省略) および Fig. 4 (図省略) に sulphur potential と SO₂ 量および温度との関係を示した。すなわち “sulphide attack” に影響する最も重要な因子はガス組成が酸化性であるか還元性であるかということであり、現場作業に際し硫黄量の高い重油を使用する場合は雰囲気酸化性 (過剰 O₂ 0.5% 以上) に保つことがとくに必要と考えられる。

IV. 結 言

(1) AISI 316 型ステンレス鋼に 1100°C において生成するスケールの脱銹性は加熱雰囲気によりいちじるしい影響を受ける。すなわち重油炉雰囲気の場合、酸化性、中性、還元性→酸化性 + SO_2 、乾燥空気→中性 + SO_2 →還元性 + SO_2 の順に脱銹が困難となる。還元性 + SO_2 雰囲気においてはいわゆる“sulphide attack”がおこり、脱銹はきわめて困難となり、かつ脱銹後の表面肌荒れがはなはだしく、粒界腐食をおこすにいたる。

(2) “sulphide attack”をさけるには焼鈍炉加熱に際し硫黄含有量のひくい燃料を使用するか、あるいは硫黄含有量の高い重油を使用する場合には雰囲気酸化性(過剰 O_2 0.5%以上)に保てばよい。

(61) 2-ニトロソ-1-ナフトールによる鋼中微量コバルトの定量

Determination of Trace Amounts of Cobalt in Steel by 2-Nitroso-1-Naphthol.

Kaoru Hosoda, et alius.

住友金属工業, 鋼管製造所

理博○細田 薫・東出 秀雄

I. 緒 言

原子炉用材として使用される鋼材中の Co が炉中において照射をうけ放射性をおび、この半減期が長いこと Co 含有量をできるだけ減少する必要がある。このことから最近鋼中に微量に含有されている Co 量が注目されるようになった。

このためニトロソ R 塩法による吸光度法を検討して鉄鉄あるいは炭素鋼中の微量 Co の定量をおこなつてきたがこの方法の適用範囲は大體炭素鋼程度であつて高合金鋼では試料量に制限をうけるために精度のよい定量値をえることはできない。

最近当所においては低 Co 不銹鋼の試作が始められ、高合金鋼中の微量 Co をも十分な精度で定量できる分析方法を確立することが必要となつた。

そこで土壌あるいは岩石中の微量 Co の定量に最近もちられるようになった 2-nitroso-1-naphthol によつて生ずる橙赤色の Co-complex を有機溶剤によつて抽出後比色定量する方法^{2,3)}について検討した結果、これが鋼中の微量 Co の定量にも応用できることをたしか

め、分析方法を決定した。

この方法によれば炭素鋼はもちろん不銹鋼中の微量 Co をも 0.001% 以内の精度で定量することができる。

以下実験結果について報告する。

II. 分 析 方 法

試料 1 g を 300 cc 三角フラスコにはかりとり、HCl 10 cc および HClO_4 15 cc を加えて加熱溶解し、 HClO_4 の白煙がはげしく発生するまで加熱をつづける。少しく冷却後水約 30 cc を加えて溶解し Cr を含むときは H_2O_2 をくわえて Cr を還元し、煮沸して H_2O_2 を除去する。これを 200 cc メスフラスコに口過し、水で標線までうすめる。この溶液より適当量 (Co 20 γ 以下をふくむようにする) を分取し、100 cc 分液ロートに移す。

これにクエン酸 (50%) 2 cc を加え、フェノールフタレインを指示薬として NH_4OH で明瞭な赤色を呈するまで中和する。冷却後 2-nitroso-1-naphthol 5 cc を加えて 2 分以上放置したのち、酢酸エチル-酢酸ブチル (1+1) 20 cc をピペットをもちいて加え 30 秒以上振盪する。静置後下層をすて、内壁を水で洗い水層はすてる。これに HCl (1N) 5 cc を加えて振盪し、上と同様に処理する。

つぎに NaOH (1N) 5 cc を加えて同様に処理する。この NaOH (1N) による洗浄は水溶液層が着色しなくなるまでくりかへす (3~4 回) 最後に HCl (1N) 5 cc で洗浄し抽出液は乾燥口紙で口過し、2cm セルにとり、S42 フィルターをもちいて吸光度を測定しあらかじめ作成してある検量線より Co% を算出する。

備考

2-nitroso-1-naphthol 溶液: —0.04 g を NaOH (1N) 8 滴および水 1 cc で溶解したのち水で 100 cc とする。

III. 実 験 結 果

1. 発色条件

本実験では Co-nitrosophthal complex の生成はアンモニアアルカリ性でおこなつたが、フェノールフタレインを指示薬として溶液が赤変してからの NH_4OH の添加量は 0.5 cc までの過剰は妨害とならないが、それ以上の添加では吸光度の減少が認められた。

水酸化物沈澱の生成を防止するために添加するクエン酸 (50%) は 5 cc まで影響を認めなかつた。

試料溶液中に存在する HClO_4 量は 3 cc までは影響を認めないが、5 cc の場合には過塩素酸塩の結晶が析出してくるので操作がやりにくくなる。

2-nitroso-1-naphthol 添加量は Co 溶液のみの実験