

オーステナイト系ステンレス鋼中のチタン炭化物の定量*

石井 照 明**・井樋田 睦***

Analysis of Titanium Carbide in Austenite Stainless Steel

Teruaki ISHII and Mutsumi IHIDA

Synopsis:

The favorable methods for isolation and determination of titanium carbide from austenite stainless steel added Ti were examined, and by use of these methods, solubility product constant of titanium carbide in austenite stainless steel was determined.

The results were summarized as follows:

(1) For the isolation titanium carbide from austenite stainless steel, constant current electrolytic method by use of 5% HCl methanol was recommended.

(2) New combustion method for separative analysis of carbides in residue was studied and developed, by which, isolated residue was burned in pure O₂ gas stream at regulated temperature and CO₂ produced was determined by conductometric method. And then amounts of carbides present in residue were found respectively.

(3) Under some presumption, solubility product constant of titanium carbide in austenite stainless steel heat-treated 950°C~1200°C was examined, and $\log S = -7210/T + 3.19$ was obtained. Here S is the solubility product constant, and T is absolute temperature.

(Received Feb. 26, 1974)

1. 緒 言

鋼中において Ti が C や N を固定して安定な炭化物や窒化物を形成する元素であることはよく知られ、結晶粒の微細化、粒界腐食防止および時効防止などに利用されている。特にオーステナイト系ステンレス鋼中において C 安定のための Ti 添加は、化学用鋼管や高温ボイラー用鋼管の製造に際してしばしば行なわれる。ところで、鋼中における Ti 添加の効果を知るには、高温加熱時における Ti と C の結合状態を知ることが必要である。このために炭化物の形態別分析法について検討を行ない、適用を計つたところ好結果を得た。

2. 供 試 料

Table 1 に示す組成のオーステナイト系ステンレス鋼を、あらかじめ 1200°C で 1 hr 加熱して溶体化処理したのち、それぞれの鋼片をさらに 1200°C にて 1 hr, 1100°C にて 3 hr, 1050°C にて 6 hr, 1000°C にて 24hr, 950°C にて 48hr 加熱して供試料とした。

3. 抽出分析方法

3.1 Ti 炭化物の抽出法

鋼中の Ti 炭化物抽出法についての既報文によると、普通炭素鋼については操作の簡便性の点で HCl(1+1)を用いる酸法^{1)~6)}がよく用いられ、またオーステナイト系ステンレス鋼については 3~10% 塩酸メタノールまたはエタノールを用いた電解法^{7)~10)}が用いられている。

すなわち Table 2 で示すように合成した TiC は HCl 中でも安定であるが、実用鋼の場合化学組成や熱履歴によつて化学的に不安定な Ti 炭化物の存在も考えられるので、本法では安全を期してもつとも溶解度の小さい 5% 塩酸メタノールを電解液とした電解法によつた。

電解方式に関しては定電位電解法の場合、鋼試料と電解電位制御のための標準電極の先端との距離によつて、

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表
昭和49年2月26日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

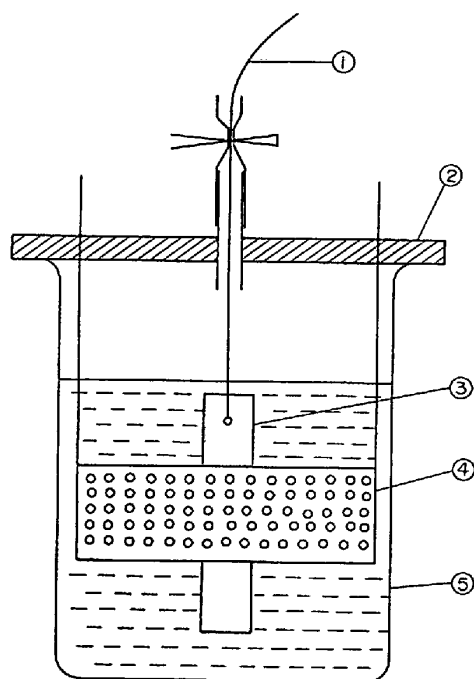
*** 日本鋼管(株)技術研究所 工博

Table 1. Chemical composition of steel samples (%).

Sample	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	N	Ti/C
A	0.057	0.42	1.81	12.56	17.00	0.57	0.010	10
B	0.052	0.38	1.71	11.83	17.33	0.51	0.007	9.8
C	0.036	0.67	1.48	12.25	17.58	0.31	0.017	8.6
D	0.048	0.54	1.47	12.38	17.45	0.37	0.012	7.7
E	0.072	0.55	1.46	10.09	17.64	0.53	0.022	7.4

Table 2. Solubility of synthetic titanium compounds in the reagents (% of dissolved fraction).

Isolation method	Reagents	TiC	TiN	TiO ₂	Dissolving condition
Acid method	HCl (1+1)	0.08	0.34	0.54	In boiling water, 1 hr.
	HNO ₃ (1+1)	100	54	1.0	
	H ₂ SO ₄ (1+9)	34	19	1.0	
Electrolytic method	5% HCl-methanol	<0.01	<0.01	<0.01	At room temperature, 15 hr.
	15% Na-citrate 30% Citric acid 1.2% KBr	0.04	<0.01	<0.01	



- ① Platinum wire, 0.5mmφ
- ② Cover made of plastic
- ③ Sample
- ④ Cathode made of platinum
- ⑤ Electrolytic bath, 200ml beaker

Fig. 1. Apparatus for electrolytic method.

同一電流密度でもみかけ上の指示電位が変化し、正確な電解が行なわれがたいので装置が簡単で実用的な定電流電解法によつた。

方法は供試料を 12 mm φ × 50 mm の丸棒に加工し、Fig. 1 に示す電解槽を用いて、200 ml の 5% 塩酸メタノール中にて電流密度 40mA/cm²、電解時間 1 hr で鋼

試料を 0.5~1 g 電解溶解した。電解終了後は MERCK 社製アスベストを押し固めたものを用いて吸引ろ過し、ろ液は Sol Ti 定量用に、残さはアスベストと共に C 定量用に供した。

3.2 Sol Ti の定量法

ジアンチピリルメタン吸光度法¹¹⁾によつた。すなわち、50 ml メスフラスコに被検液を 10 ml 分取し、10%アスコルビン酸 8 ml を加えて、HCl(1+1) 8 ml を加え、さらに 1.5% ジアンチピリルメタン 20 ml を加えて約 20 min 間放置し、標線まで水を加えて 10 mm のセルにより、385nm の波長で吸光度を測定し定量した。

3.3 残さ中の C 定量法の検討

鋼中において C は各種類の炭化物を形成しているので特定の金属に結合している C 量を知るには、C を形態別に定量する必要がある。そのために炭化物の酸化燃焼温度と分解量との関係を求めた。ところが普通に用いられている鋼中 C 定量装置では使用目的が異なるため取扱いがたいことと、ブランク値が大きいことなどのため不適当なことがわかつた。そこで残さ中の C の形態別定量を目的として、電気伝導度法による分析装置を組み立てて利用した。装置の概要を Fig. 2 に示す。

この装置の特色は、酸化燃焼のために必要な O₂ を電解により生成させていることで、この方法により O₂ 流量は電解電流で制御できて流量が容易に調節できた。酸化燃焼炉はカンタル線で加熱し、加熱温度と発生 CO₂ との関係が得られるようにした。また CO₂ の吸収セルには N/200 NaOH 10 ml を用いて感度を高めたことである。なお、この装置によると分析時間は 60 min 程度要

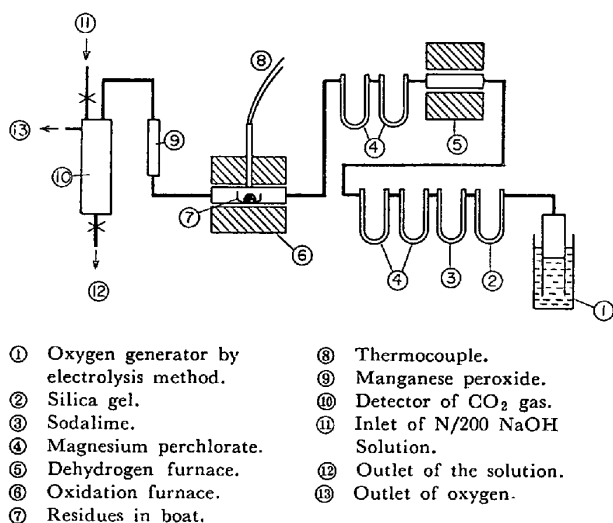


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus used for determination of carbon content in residue

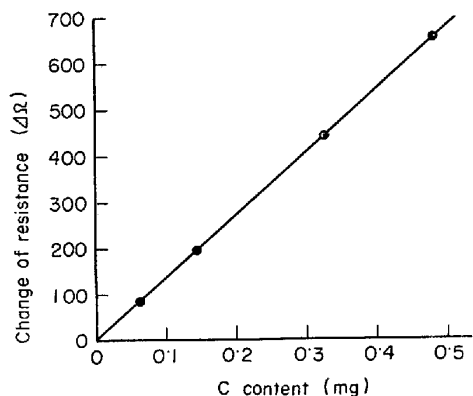


Fig. 3. Calibration curve for carbon content in residue.

するが、この分析時間でのブランク値はC相当量として約 0.001 mg であつた。炭化物分解による発生したCO₂ 吸収セルの抵抗値の変化量とC量との関係を示す検量線を Fig. 3 に示す。この検量線は吸収濃度から化学量論的に計算した約 0.5mg C 相当量まで直線性が得られた。

この装置を利用してそれぞれの炭化物について、酸化燃焼温度と分解量との関係を調べた。このときの炭化物試料としては 1 200°C の温度にて試薬より合成した Fe₃C および TiC、クロムステンレス鋼より抽出した Cr₂₃C₆ を用いた。結果を Fig. 4 に示す。Cr 系ステンレス鋼で代表的炭化物として考えられる TiC、Cr₂₃C₆ および Fe₃C に関しては、Fig. 4 の結果より酸化燃焼温度差による炭化物の分解量を測定すれば、TiC としての C 存在量が定量できることがわかる。そこで本法では 550°~900°C で酸化燃焼した炭化物を測定して TiC としての C 量とした。

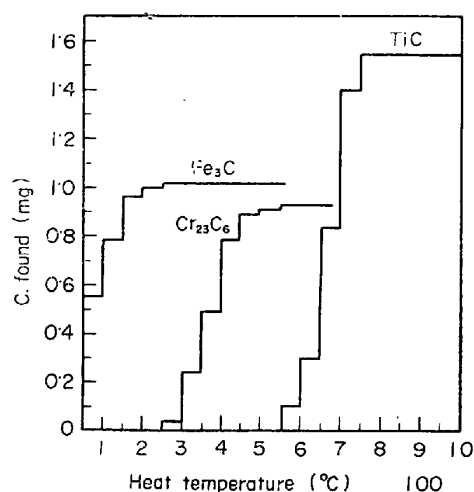


Fig. 4. Relation between heat temperature and amount of carbon found.

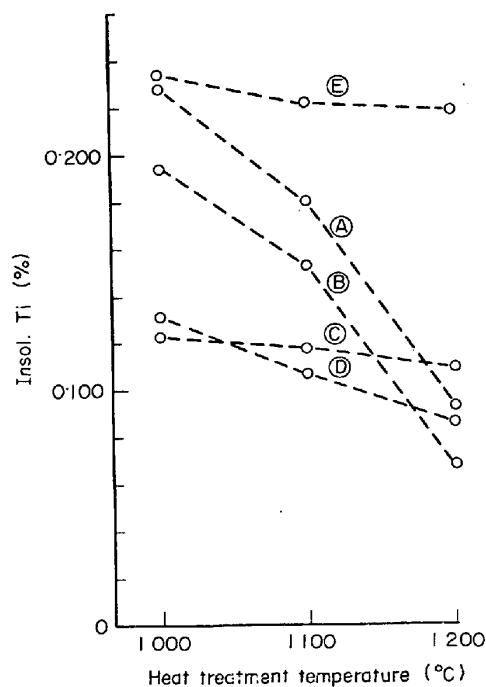


Fig. 5. Effect of heat treatment temperature on the amount of insoluble Ti in sample (A)~(E).

4. 熱処理されたステンレス鋼中の Ti の挙動

熱処理温度と介在物中の Ti 量との関係を調べるために、1 000°~1 200°C で熱処理した供試料を電解抽出して、孔径 0.2 μ のメンブランフィルターで濾過し、残さ中の Ti 量を定量した。この結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 に示される結果で、熱処理温度に対して比較的に変化の大きな試料 A、B と変化の少ない試料 C、D、E に分類できることがわかる。試料 A、B は Table 1 より Ti/C の比が 10 に近く、他の試料は小さい。また、Ti/N の比も試料 A、B は 57 と 73 であるが、他の試

Table 3. Results of separative analysis.

Temperature of heat treatment (°C)	Sample	Sol. Ti (%)	Residue (%)			
			Ti	Cr	Fe	C
1 200	A	0.485	0.092	0.007	0.010	0.0135
	B	0.455	0.067	0.007	0.011	0.0062
1 100	A	0.399	0.179	0.007	0.014	0.0355
	B	0.361	0.152	0.006	0.008	0.0268
1 000	A	0.346	0.228	0.009	0.014	0.0470
	B	0.317	0.194	0.008	0.013	0.0411

料は 18~31 と小さい。すなわち試料 C, D, E は Ti 量に比較して C, N の割合が多い。またおのおのの供試料の電解抽出残さを X 線回折したところ、試料 A, B には TiC と TiN がそれぞれ存在していたが、他の試料では TiCN の形態で存在していることが認められた。これらより試料 C, D, E では熱処理に対して安定な Ti の複合介在物を形成していると考えられる。そこで熱処理によって Ti の形態が変化しやすい試料 A, B について、その挙動を調べることにした。

電解抽出後、既に述べた方法にしたがつて Sol Ti と残さ中の C 量を定量した。また別の電解抽出後、孔径 0.2μ のメンブランフィルターによって濾過した残さより Ti, Cr, Fe を定量した。この結果の 1 例を Table 3 に示す。この分析結果よりわかるように、熱処理によって介在物中の Cr, Fe 量は変化しないで Ti, C 量に変化している。

この分析結果を利用して、供試料中の各温度における $Ti \times C$ の溶解度積を調べた。溶解度積 (Sol Ti \times Sol C) を求めるに当たつてつぎの仮定をおいた。

Sol Ti : 電解液として 5% 塩酸メタノールを用いた電解法によつて得られる可溶性 Ti 量。

Sol C : 鋼中の全 C 量より残さ中の C 量を差引いた値。ここで、Sol Ti は分析定量値より直接得られるが、Sol C を求めるには残さ中の C の定量が必要である。その定量法としては本法のように、抽出残さ中の C を酸化燃焼法によつて直接定量する方法と、残さ中の Ti 量より N と O に結合した Ti 量を差引いた Ti 量より、TiC として計算により残さ中の C 量を求める方法がある。後者は間接的な方法であり、窒化物や酸化物の分析誤差も加算されるので、本法では前者の方法によつた。

以上の方法にしたがつて、みかけの溶解度積を求めた。結果は Fig. 6 に示すように、みかけの溶解度積 S は、 T を絶対温度で表わすと、 $\log S = -7210/T + 3.19$ となつた。

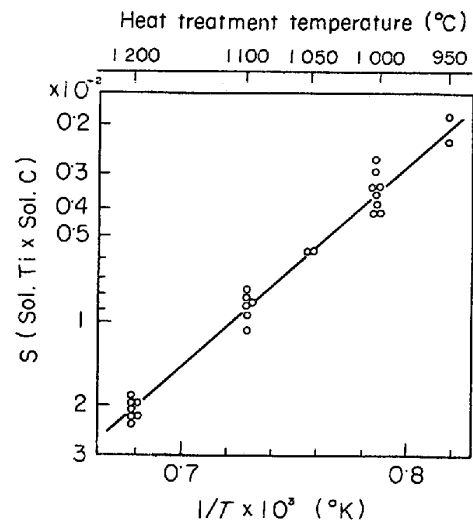


Fig. 6. Relation between heat treatment temperature and solubility product constant.

5. 結 論

オーステナイト系ステンレス鋼中の Ti および C の挙動を調べる目的で定量法の検討を行ない、つぎの結果を得た。

(1) 抽出残さ中の C の形態別定量を目的として、電気伝導度法による分析装置を組み立てて用いた。この装置は酸化燃焼のために必要な O_2 を電解により発生させたところ O_2 流量の制御が容易になつた。また酸化燃焼温度と炭化物分解量との関係が得られるようにし、ブランク値を 60 min 間の分析時間として約 0.001 mg の C 相当量にした。

(2) この装置を用いて、Cr 系ステンレス鋼中の代表的炭化物としての Fe_3C , $Cr_{23}C_6$, TiC について、酸化燃焼温度と炭化物分解量との関係を調べた結果、 $550^\circ \sim 900^\circ C$ で酸化燃焼した C 量を測定すれば、TiC としての C 量であることがわかつた。

(3) $950^\circ \sim 1200^\circ C$ で熱処理したオーステナイト系

ステンレス鋼について、電解法によつて得られたSol Ti量と鋼中の全C量より残さ中のC量を差引いた値より、 $\underline{\text{Ti}}$ と $\underline{\text{C}}$ の溶解度積 S を求め、絶対温度を T として、 $\log S = -7210/T + 3.19$ を得た。

文 献

- 1) 沢村, 津田: 鉄と鋼, 43(1957), p. 471
- 2) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 287
- 3) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57(1971), p. 68
- 4) 川村, 渡辺, 内田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 94
- 5) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57(1971), p. 158
- 6) 若松: 鉄と鋼, 57(1971), p. 656
- 7) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw, 27(1956), p. 127
- 8) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1679
- 9) A. BAUMEL: Arch. Eisenhüttenw, 34(1963), p. 135
- 10) 武井, 島田: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 258
- 11) 学振第19委提出資料—No 8305, (1966)

「分析者への指針」

我々の鑄鍛鋼の製造も、他の多くの製造業と同じように、分析に始まり分析で終る。したがつて、正しい分析値が迅速に提供されることが一つの前提条件とさへ言へるが、現在の分析技術は日本学術振興会製鋼第19委員会第1分科会および鉄鋼協会鉄鋼分析部会などで数多くの研究が行なわれ、内外漢の私が注文をつける余地などない域に達していると言へよう。したがつて、ここでは研究管理者から見た分析作業についての感想といつたものをのべさせて戴く。

鑄鍛鋼を主体とする工場に所属する研究所で、分析室は製鋼作業および品質保証業務へのサービスも行なつており、その種の作業量の割合も高い。しかし、研究所の integrity という立場から見た場合、分析室を研究所から切離すことは考へられない。正しい分析値を追求する姿の中に研究の生命が秘められており、研究所の性格に対する分析室の無形の影響力は大きい。

機器分析の発達分析値の迅速な提供に大きな貢献をしているが、一方ではともすれば分析の基本を見失ひ勝ちとの嘆きも聞かれる。機器化は人事管理の面からは望ましいことであるが、一方では考へる習慣と手順を忘れさせる危険性があり、特に手作りの性格の強い鑄鍛鋼を扱う研究所では、管理者は十分留意すべきことであろう。

また分析担当者にも機器に使われてしまわずに、いつも新しいものを追求する姿勢を期待したい。

—(株)日本製鋼所室蘭製作所研究所所長 渡辺 十郎—