

(イ) セミキルド鋼の熔製

鋼塊品質と歩留の向上を圖るため、従来リムド鋼の軟鋼をセミキルド鋼へ切替え、又造船用鋼板で熔接性を必要とするものもセミキルド鋼に轉換している。

(ロ) キルド鋼における抑湯節的

キルド鋼の抑湯保温材の研究を行い、歩留の向上とコスト引下げを圖つている。

(ハ) リムド鋼上注の實施

従来ストリップ用鋼塊はリムド鋼下注法を採用していたが、造塊能率の向上と鋼塊コストの引下げを狙つて精錬法、脱酸法、取鍋等の改善に依り上注法に轉換している。

(24) 熔鐵中に於けるチタニウム—窒素系平衡に就て

K. K. 神戸製鋼所研究部

○有川 正康・成田 貴一

熔鋼に Ti を添加する事に依つて鋼材に及ぼす [N] の影響を低減せんとする試みは 1937 年以來 J. A. Duma, Zapffe, Zapfe & Sims, G. F. Comstock, W. Titze, D. P. Strugovskichikov, H. Wentrup u. H. S. Schrader 及齋藤等によつて發表せられている。高温に於ける Ti と N₂ との親和力に就ては U. S. Bureau of Mines の Kelly の資料によると $\Delta F^{\circ}_{1,600^{\circ}\text{C}} = -40, 800\text{cal/mol}$ であり極めて安定な窒化物として窒素を固定する事が想像される。本實驗に於ては熔鐵中に Ti を添加した場合に熔融状態に於て [Ti] と [N] との間に平衡關係が存在すること並に其の平衡恒数の温度函数を直接法によつ

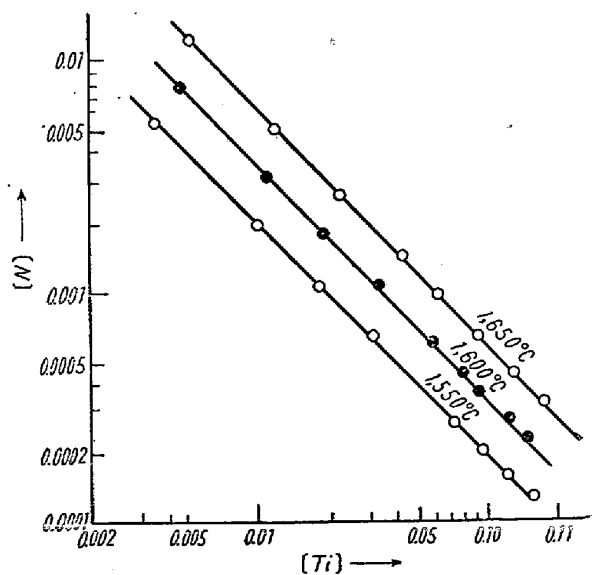
て測定した。即タンマン爐により燒結 マグネシア坩堝 (φ50×60) 中に電解鐵を (C 0.02 Mn 0.002 Si tr, P tr, S 0.003, O 0.0020, N 0.011) を熔かし之にチタン鐵合金を添加攪拌後 10 分間保持して後急冷試料を採取した。一方 1, 200°C 以上に煨焼された窒化チタン炭化チタン, 酸化チタン及硫化チタンを實驗室的に調製し之等チタン化合物の HCl, H₂SO₄, Br₂-Ester, HF, HF+HNO₃ 等に對する熔解度を測定した結果は第 1 表, 第 2 表, 第 3 表 (第 2, 3 表略) に示す如く鐵に熔解せる金屬狀チタンは 6-N HCl 6-N H₂SO₄, Br₂-Ester 等には熔解するが上記チタン化合物は何れも之等の試薬には殆ど熔解しないので此の點を利用して上記急冷鐵試料中の金屬チタンと之と平衡する [N] を分別定量した。尙使用したチタン鐵合金中に 7.07% Al を含有しているので之を電解鐵に添加した場合に AlN が生成されると分析上の誤を起すので上記試料に付 Br₂-Ester-アルカリ法により AlN のみを抽出してその N を定量したが本實驗の範圍では殆ど AlN は存在しない事が確められた。之は Ti と Al の N₂ に對する親和力を比較しても首肯し得る事と思う。尙 Ti の定量法は Fe をエーテル分離 (2 回) 後最後にチタン酸として落し H₂SO₄ に熔解して H₃PO₄ 5% H₂O₂ で發色せしめプルフリッヒ光度計によつて比色した。又窒素の定量法は水蒸氣蒸溜によりネスラーで發色せしめて同様にプルフリッヒ光度計により比色した。

以上の方法により 1, 550, 1, 600 及 1, 650°C に於ける實驗の結果を要約すると次の如くである。即ちチタン添加量が 0~0.305% の範圍に於て熔鐵中の soluble [N] は Ti の添加により急激に減少し Ti 添加量 0.1% 前後

第 1 表 各種の酸に對する Ti-Nitride の熔解度

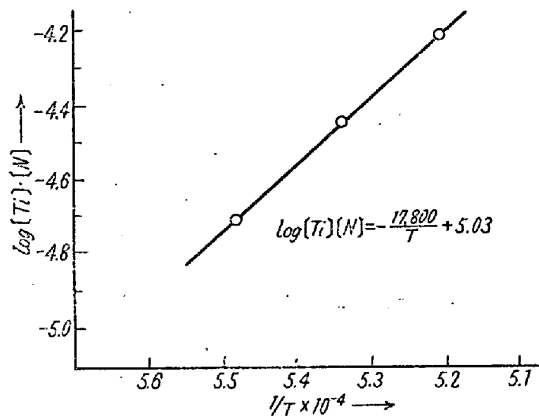
浸漬時間	1hr		192hrs	
	溫度 °C	熔解量 (比色) mg	溫度 °C	熔解量 (比色) mg
6-N HCl	27	0.25	24-27	1.50
6-N H ₂ SO ₄	27	tr.	24-27	0.45
	60	tr.		
9-N H ₂ SO ₄	—	—	25-27	1.20
18-N N ₂ SO ₄	—	—	25-27	—
Br ₂ -Ester (1:4)	25	0.30	24-27	—
	57	0.52		
Br ₂ -Ester (1:9)	25	0.26	—	—
	58	0.50		

試料 500m, 酸 100cc



第 1 圖 熔鐵中に於ける [Ti]-[N] の關係

で soluble [N] が約 0.001% 前後に迄減少する事が認められた。又熔鐵中に熔解せる [N] と [Ti] との關係を求め之を對數座標上に示すと第 1 圖の如く各溫度に於て直線關係が得られ明かに兩者間に平衡關係が存在する。之等の溫度に於ける兩者の平衡濃度積は 19.1×10^{-6} (1,550°C), 33.9×10^{-6} (1,600°C) 及 58.9×10^{-6} (1,650°C) である。又之等の結果から平衡恒數の溫度函數を求めると第 2 圖にも示す如く $\log [Ti][N] = -17,800/T + 5.03$ なる關係が得られた。



第 2 圖 $\log [Ti][N]$ と $1/T$ との關係

次に熔融せる電解鐵に黒鉛棒で加炭して作った C 0.14% 及 C 0.54% なる 2 種の炭素鋼に就て上記電解鐵の場合と同様に Ti を添加して實驗を行つた結果を要約すると次の如くである。即熔鋼中に於ける [Ti] と [N] との間の平衡關係に關する限り本實驗の低炭素鋼及高炭素鋼の場合も上記電解鐵に於ける平衡關係と全く同じ關係が得られた。然し乍ら Ti 添加量と soluble [N] との關係に於ては鋼中の炭素量が増加するにつれて曲線が上方に移動し窒素固定力が減少する。之は添加 Ti と炭素とが結合して炭化チタニウムとなる反應によるものと考えられる。

(25) 熔鋼中に於けるジルコニウム—窒素系並びにバナチウム—窒素系平衡に就いて

K. K. 神戸製鋼所研究部

有川 正康・○成田 貴一

筆者達は、前報に於いて、Ti に依る熔鋼の脱窒を檢討し、Ti の窒素固定作用は極めて強く、且つ熔鋼中の [N] 濃度を著しく低減せしめる事を認めたが、Zr と Ti は週期表上、同族に屬し互いに化學的によく似た元素であり、N に對する親和力も Ti 同様に大きい。従つて Zr

も脱窒の目的に使用し得るものであるが、價格の問題もあり特別の場合の外は清淨劑として餘り使用されていない。しかし Ti と同じく、Zr の N 固定作用を檢討し、且つ熔鋼中に於ける [Zr]-[N] 平衡を檢討することは、興味ある重要な課題である。従つて Ti について行つたと同様の方針に基き、直接法によつて熔鐵中に於ける [Zr]-[N] 平衡を測定した。

先づ電解純鐵をアルゴン氣流中で熔解し、これに一定量の Zr を、フェロ・ジルコニウムの形で添加し、純鐵棒で速かに攪拌、10 分間實驗溫度に保持した後、石英管で熔鋼を吸上げ急冷試料を採取した。熔解は、1550°, 1600°, 1650° 並びに 1700°C で行い、溫度は光學高溫計並びに W-Mo 熱電對で測定した。

一方急冷試料の分析に當り、Zr, ZrN, ZrC, ZrO₂, ZrS の酸に對する熔解の様子を檢討した。その結果によれば、板狀金屬 Zr は濃厚な硫酸に徐々に熔解する。粉末狀 Zr・合金末は更に活潑に熔解する。しかるに ZrN は化學的に極めて安定で鹽酸・硫酸には、認め得る速度で熔解しない。しかし HF、王水には作用される。ZrC は HF に對して抵抗性が強く王水の如き酸化性の酸に熔解するのみで、ZrO₂, ZrS 共に化學的に極めて安定である。この性質の差を利用して各種結合状態を異にせる Zr を分離定量することは、既に和田、石井、中井諸氏の報告するところである。

筆者達は、和田、石井、中井諸氏による方法 (A) と、筆者達が先に検討した各 Zr 化合物の酸に對する熔解度の差異を加味して若干改良した (B) 法とを比較した。B 法の大要は次の如くである。試料を鹽酸と硫酸で分解し濾過、洗滌、濾液を蒸發乾涸して 6N 鹽酸々性となしエーテル抽出を數回繰返したる後、蒸發濃縮し本溶液中の Zr を ZrP₂O₇ として定量するか或は比色法により定量を行う。酸に不溶性の殘渣は、白金皿に移し弗酸で約 50°C に保ち分解し、濾過洗滌後、濾液及び洗滌液を白金皿に移し硫酸を加えて硫酸鹽となし、ZrN 型の Zr を定量する。弗酸で分解されずに残つた殘渣は主に炭化物・酸化物と考えられる。この殘渣は (A) 法に準じて處理する。他方 [N] と (N) の定量は、試料を先づ鹽酸で分解し、反應が終了するに至れば、溶液部を蒸溜フラスコに入れ、殘渣を含む部分に 30N 硫酸を加えて加温、精製石棉で濾過し、濾液並びに洗滌液を先の蒸溜フラスコに追加し蒸溜法により [N] を定量する。精製石棉上に残つた殘渣を過鹽素酸及び硫酸で分解するか、或は弗酸・硫酸の混酸で分解し蒸溜法により (N) を定量する。