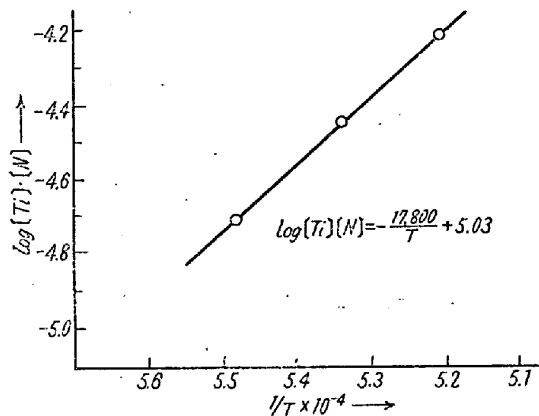


で soluble [N] が約 0.001% 前後に迄減少する事が認められた。又熔鐵中に熔解せる [N] と [Ti] との関係を探め之を對數座標上に示すと第 1 圖の如く各温度に於て直線關係が得られ明かに兩者間に平衡關係が存在する。之等の温度に於ける兩者の平衡濃度積は 19.1×10^{-6} (1,550°C), 33.9×10^{-6} (1,600°C) 及 58.9×10^{-6} (1,650°C) である。又之等の結果から平衡恒數の温度函数を求めると第 2 圖にも示す如く $\log [Ti][N] = -17,800/T + 5.03$ なる關係が得られた。



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。

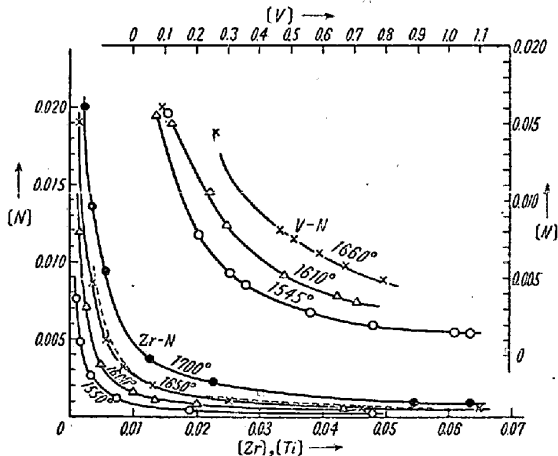
先づ電解純鐵をアルゴン氣流中で熔解し、これに一定量の Zr を、フェロ・ジルコニウムの形で添加し、純鐵棒で速かに攪拌、10 分間實驗温度に保持した後、石英管で熔鋼を吸上げ急冷試料を採取した。熔解は、1550°, 1600°, 1650° 並びに 1700°C で行い、温度は光學高温計並びに W-Mo 熱電對で測定した。

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。

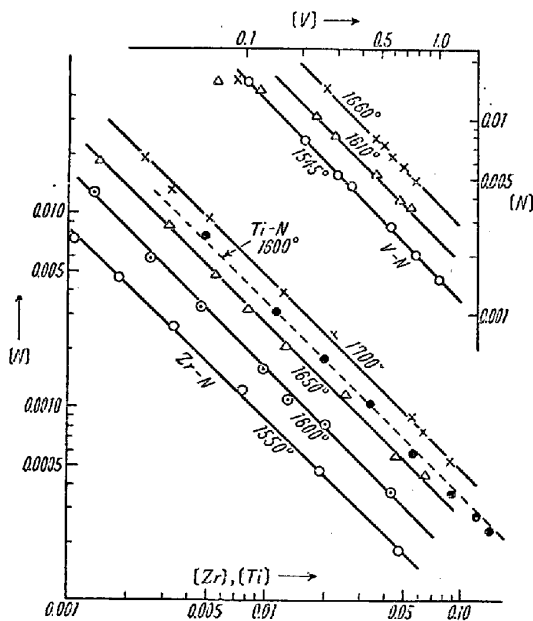
筆者達は、和田、石井、中井諸氏による方法 (A) と、筆者達が先に検討した各 Zr 化合物の酸に對する熔解度の差異を加味して若干改良した (B) 法とを比較した。B 法の大要は次の如くである。試料を鹽酸と硫酸で分解し濾過、洗滌、濾液を蒸發乾涸して 6N 鹽酸々性となしエーテル抽出を數回繰返したる後、蒸發濃縮し本溶液中の Zr を ZrP₂O₇ として定量するか或は比色法により定量を行う。酸に不溶性の殘渣は、白金皿に移し弗酸で約 50°C に保ち分解し、濾過洗滌後、濾液及び洗滌液を白金皿に移し硫酸を加えて硫酸鹽となし、ZrN 型の Zr を定量する。弗酸で分解されずに残つた殘渣は主に炭化物・酸化物と考えられる。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。

(A) 法, (B) 法を比較検討した結果に依れば, 實驗の誤差範囲内で兩法とも定量値の一致は良好であつた. 筆者達は本實驗では (B) 法により分析を行い, 且つ微量 Zr の比色定量には, Alizarin S を使用した.

熔解實驗の結果に依れば, Zr の添加により熔鋼中の [N] は著しく減少し又全窒素にも減少がみとめられる. 第 1 圖 (Zr-N 曲線) は [Zr] と [N] の關係を示すものであり第 2 圖 (Zr-N 線) は, これを對數座標上にプロ

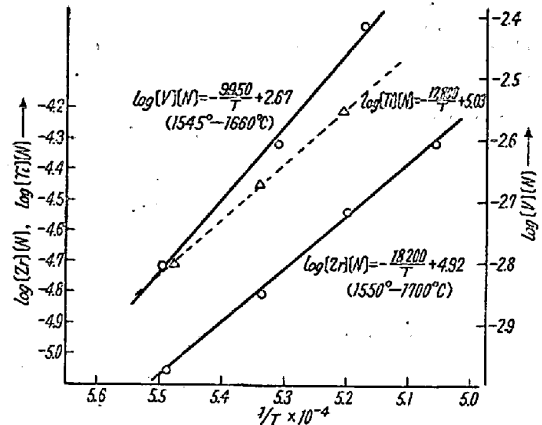


第 1 圖 熔鋼中に於ける [Zr]-[N] 並びに [V]-[N] 關係
點線は 1600°C に於ける [Ti]-[N] を示す



第 2 圖 熔鋼中に於ける [Zr]-[N], 並びに [V]-[N] 平衡

ットしたもので, $\log[Zr]$ と $\log[N]$ の間には直線關係が存在する. 又 1550°, 1600°, 1650°, 1700°C, の各温度に於ける平衡濃度積は夫々, 8.91×10^{-6} , 1.58×10^{-5} , 2.75×10^{-5} , 4.90×10^{-5} である. この平衡濃度積 [Zr][N] の温度函數を求めるため, $\log [Zr][N]$ を $1/T$ に



第 3 圖 $\log [Zr][N]$, $\log [V][N]$ と $1/T$ の關係

對してプロットすると, 第 3 圖の (Zr-N 線) となる. 従つて, この直線から次の實驗式を得る.

$$\log [Zr] \cdot [N] = -\frac{18200}{T} + 4.92 \quad (1550 \sim 1700^\circ\text{C})$$

Zr の脱窒力は, 本式に示す如く相當強力で, 大體 Ti の場合と同程度である.

次にバナヂウムも又窒素に對する親和力が大きく, 従つて熔鋼中に V を添加することにより, 熔鋼中の N の一部は, 窒化バナヂウム VN となり, 所謂 N 固定並びに脱窒の目的を達し得ることが期待出来る. 最近脱窒劑等の目的で V の使用が, とみに増加されつゝあるが, 熔鋼中に於ける [V]-[N] 平衡については, 充分検討がなされていない. 筆者達は, Ti, Zr の場合と同様の方針に基き, 電解純鐵をアルゴン氣流中で熔解し, V をフェロ・バナヂウムの形で添加し, 純鐵棒で攪拌した後, 10 分間, 實驗温度に保ち, 石英管で熔鋼を吸上げ急冷試料を採取した. 實驗は 1545°, 1610°, 及び 1660°C で行つた.

試料中に存在していると思われるバナヂウム化合物には, 窒化物, 炭化物, 硫化物, 酸化物等がある. そこで筆者達は, 實驗室的に之等の化合物を調整し酸に對する作用を検討した. いづれも化學的に極めて安定で, 高温に豫め灼熱されたものは, 鹽酸・硫酸に殆んど作用されない. 一方金屬バナヂウム粉末並びに合金粉末は, 鹽酸・硫酸に可溶である故, 上記急冷試料中の [V] 並びに [N] の定量が可能である. [V] の定量は液内指示薬として, diphenylamine を使用し第一鐵標準溶液で還元滴定をした.

熔解實驗の結果に依れば, V の添加により熔鋼中の [N] が減少するが, Zr の場合程著しくはない. 第 1 圖 (V-N 曲線) は熔鋼中に於ける [V] と [N] の平衡を表わしたものである. 對數座標上にプロットすると, 第

2 圖 (V-N 線) の如き直線關係が得られ、熔鋼中に於ける平衡濃度積 $[V][N]$ は、1545°、1610°、1660°C の各溫度に於て夫々、 1.59×10^{-3} 、 2.46×10^{-3} 、 3.80×10^{-3} である。平衡濃度積 $[V][N]$ の溫度函數を求めるため $\log [V][N]$ を $1/T$ に對してプロットすると第 3 圖の如き直線となり、これより次の實驗式を得る。

$$\log [V][N] = -\frac{9950}{T} + 2.67 \quad (1545^\circ - 1660^\circ\text{C})$$

この式からも判る様に V の添加は、熔鋼中の $[N]$ 、窒化バナヂウムとして固定し、可成りよく $[N]$ 濃度を低減せしめるものであるが、Ti, Zr の場合に比較すれば、その作用は著しいとは言えない。

(26) 鋼中の Ti と S との関係

K. K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部

齋藤利生

I. 緒言

含 Ti 鋼の研究に於て Ti が O_2 , N_2 及び C との親和力強く、脱酸、脱窒及び C の安定化等の作用を有することは廣く知られているが、Ti と S との関係については割合關心を持たれなかつた。最近 Ti 鋼の研究の盛んになるにつれて Ti の脱硫作用や Mn 代用としての可能性等について報告されているが、何れも現象的報告のみに止つて居り、Ti と S との相互關係について論述しているものとしては Fishel, Roe & Ellis¹⁾ 等の報告があるに過ぎない。

筆者は含 Ti 鋼の研究中偶々 Ti 含有鋼の Sulphur Print が極めて薄いか或は全然感じないことに疑問を持ち、調査の結果 Ti と S との間に密接な關係のあることを知つた。然し従來の文献を總括しても Ti と親和力の強い C, N_2 等の元素と共存した場合に於ける Ti と S との關係について明快な結論が得られないので此の點を究明することにした次第である。

II. 試料の調製

Fe-C-S- N_2 合金に對する Ti の影響を調べる爲、熔解指定成分として次の成分を選び之に Ti を 0~1.0% の範圍に添加して 3.5kg 鋼塊 8 本を熔製した。Ti と S との關係を特に明瞭ならしめる爲 Mn は低下して S を高くした。Ti は低炭素 Ferro-Ti により添加し、 N_2 は特に添加はしなかつた。

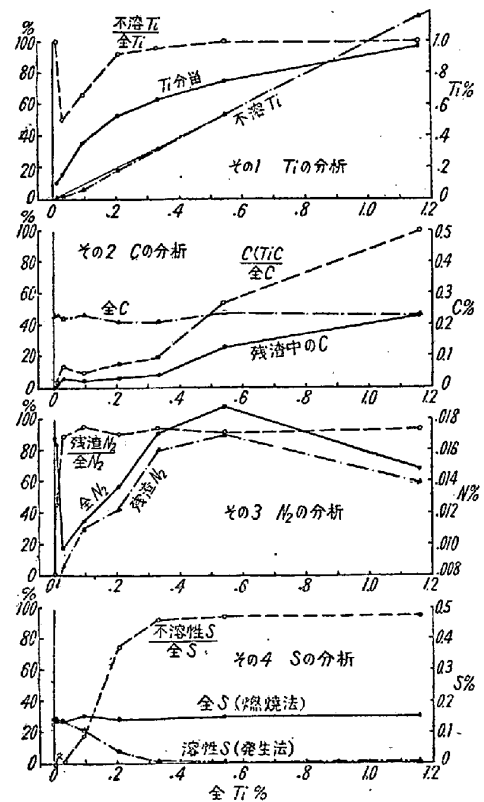
C	Si	Mn	P	S
·20	·30	<·10	<·020	·15

此外 TiS と TiC との諸性質を比較する爲に、C と Ti 量略々等しく S 量高低の 2 試料を熔製して加えた。

III. Ti 鋼中に於ける成分の分配

鋼に Ti を添加した場合の各元素との結合状態については二、三の意見はあるが統一した結論は得られていない。此の點は Ti 鋼の利用上頗る不便であつて、現在 Ti の多くの有用性を認め乍ら實用化は遅々として進まないと云うのも之等の未解決の點が有る爲確信を持つて使用し得るに至らないのではあるまいか。例えば澤村、津田兩氏は Kelley の生成熱を引用して TiC の生成反應は TiN の反應より優先的に進行するとされ²⁾、又 Fishel 等の論文¹⁾では Ti と S との反應は C との反應より優先して起ると結論している。

筆者は Ti 鋼中の Ti の結合状態を調べる爲 Fishel 等の論文を参考として考慮の結果、偶々現在の分析方法にて Ti と各元素の結合状態が極めて明瞭に解明されることを見出した。以下 Fe-C-S- N_2 -Ti 合金試料について實驗した結果を報告する。分析結果は第 1 圖その 1~4 に示した。



第 1 圖 分析試驗結果

1) Ti の分析: Ti の定量に於て酸に溶性の Ti と不熔解の残渣中に入る Ti とが有ることはよく知られており、供試試料に於ける兩 Ti の關係はその 1 の如くである。即ち全 Ti の大部分が不溶性 Ti であるが、不溶性