

669. 788: 669. 11-154: 669. 214: 6
 : 669. 292: 669. 293: 669. 295: 669. 3

含有すると精錬作用は消失する。(3), シャモット坩堝の使用その他の原因で $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグが SiO_2 により汚染されると流動性は良くても精錬作用は低下, 消失する。(4), $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる精錬作用の進行にともない, 介在物の数(量)と大きさが減少し, 清浄度が向上する。(5), ステンレス鋼の場合, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる精錬作用が十分進行して清浄度の良好な場合には耐食性も良好である。

したがって, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの還元精錬効果を十分, 利用するためにはこれらの点に留意せねばならぬ。

文 献

- 1) S. G. VOINOV., A. G. SHALIMOV: *Stal in English* (1960), p. 735.

(99) 溶融鉄の水素溶解度におよぼすバナジウム, ニオブ, チタンおよび銅の影響について

(溶融鉄合金の水素吸収に関する研究—Ⅲ)

東北大学工学部

工博 ○萬谷 志郎・工博 不破 祐
 日立製作所, 日立研究所 工博 小野 健二
 Effect of Vanadium, Niobium, Titanium and Copper on the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron.

(The solubility of hydrogen in liquid iron alloys—Ⅲ)

Dr. Shiro BAN-YA, Dr. Tasuku FUWA, and Dr. Kenji ONO

1. 緒 言

製鋼過程において溶鋼中に溶解した水素は, その鋼材の性質にいろいろの有害な影響をあたえるため, 水素量を低減せしめようとする多くの努力が払われている。併しこれらの関係を解明する基礎資料となる溶融鉄合金中の水素の挙動に関しては十分な研究はなく, また最近 2, 3 の報告が提出されているが, その結果は必ずしも十分な一致をみていない。

本研究は, Sieverts の測定法を改良し, 水素気圧下における, 溶融鉄合金の水素溶解度を測定して, 溶鉄中水素の活量におよぼす合金元素の影響を求めようとするものである。既に第 I 報¹⁾ および第 II 報²⁾ において, Sieverts の測定法上の問題点を検討し, さらに溶鉄および数種の鉄合金系の測定結果につき報告したが, その後引き続き測定を行なった, 鉄-バナジウム, 鉄-ニオブ, 鉄-チタン系合金の結果につき報告する。

2. 実験方法

実験装置, 実験方法および本装置の特性については, 前回報告第 I 報¹⁾, 第 II 報²⁾ にて詳細に述べた故, ここではその概略を記述することとする。

2.1 実験装置

実験装置は反応管, ガス量測定装置, ガス精製装置および真空排気装置よりなる。反応管は外径 50mm φ の透明石英製で, 水冷式二重壁になっており, 冷却水出口

の水温を $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ になるよう水量を調節する。また実験温度における反応管内実容積 (hot volume) を小さくするため反応管上部を細く絞り, 溶解試料を入れた坩堝は, さらに石英製保護坩堝に入れ, その間を溶化マグネシウム粒 (20~30 Mesh), アルミナ製円板, ベリリア製円板などを用いて充填する。溶解用加熱炉は真空管式高周波炉を使用し, 温度測定は反応管上部小孔より光高温計により行なう, 試料装置時における本装置の反応管内実容積は, 実温にて 80~85cc, 測定温度 1450~1670°C の範囲では 45~50cc である。

2.2 使用材料

実験温度における反応管内実容積 (hot volume) 測定用の不活性ガスとしては, 熱伝導度が水素に最も近いヘリウムを, また水素は電解水素を用い, 各々十分精製してガス中不純物を除去したものを使用する。

坩堝は内径 16mm φ, 高さ 50mm であり, 実験室にて作製した純粋なライム坩堝を使用した。

溶解試料としては, 鉄分には電解鉄を予め真空溶解製造し, 15mm φ に鍛造した丸棒を, 合金元素は市販の純金属 (純度, V>99.7%, Nb>99.6%, Cu>99.98%, Ti>99.99%) を使用した。これらの添加元素は, 適宜電解鉄棒に配合し, 水素気流中で 2~4hr 溶解して, 試料中酸素を十分除去し, その約 50g を一回の溶解試料とした。

2.3 実験操作

前述試料約 50g を反応管内に装置し, まず 1~2 hr 水素気流中にて溶解する。その間 1~2 回反応管内を真空に排気して, 反応管内を水素にて十分に置換洗滌する。次いでガスが出なくなるまで 15~20min 間真空に排気後 (反応管内最終真空度 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg), ヘリウム

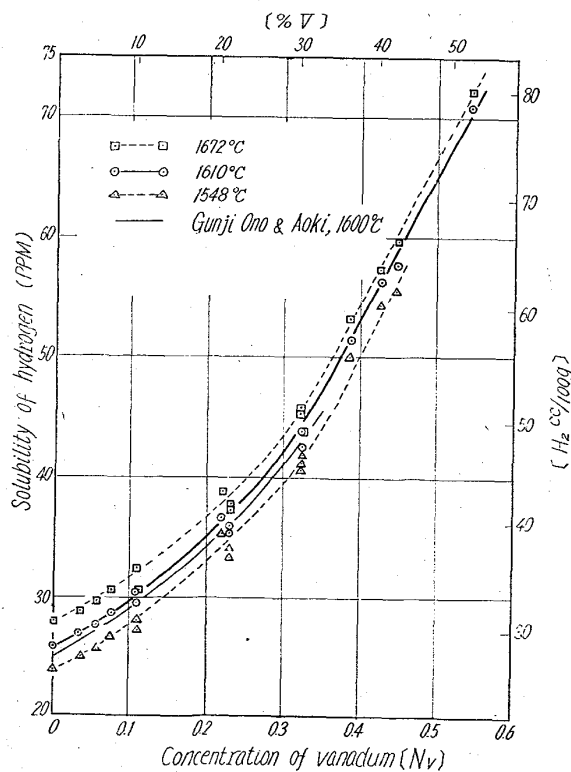


Fig. 1. Solubility of hydrogen in liquid iron-vanadium alloys.

を反応管内に導入して、各実験温度における反応管内実容積 (hot volume) を測定する。次にヘリウムを排気後再び水素を導入し、水素導入量と前記ヘリウム導入量 (hot volume) の差より溶融金属の水素吸収量を求める。反応管内にガスを導入した場合、10~15min 間後には安定した一定値が得られるから、最も低い実験温度より開始して 30~40min 毎に 50°C ずつ温度を上げ、各測定温度における吸収量を測定後、再び最低測定温度に下げて測定値の確認を行なう。大部分の測定では前後の測定値はよく一致するが、±0.5cc 以上の差のあつた場合は、反応管内で副反応がおきたものとしてこれを除き、再実験を行なつた。

3. 実験結果および考察

以上の方法により 1550~1670°C の温度範囲で、合金成分については可能な限り広い濃度範囲について、水素 1 気圧下における水素溶解度を測定したが、その測定値の再現性は前回報告に述べたごとく、ほぼ ±1cc/100g である。

水素が溶融金属中に水化物を生成せず、単純溶解する場合の反応式および平衡恒数は次式のごとくであり、また純鉄については Sieverts の法則が成立する故、溶融合金中水素の活量係数におよぼす添加元素 i の影響 $f_H^{(i)}$ は、純鉄側を基準にして考えれば次のごとく求められる。

$$1/2H_2(g) = H \text{ (in liquid metal)} \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{Fe} = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots (2)$$

(純鉄の水素溶解)

$$K'_{Fe-X} = [\%H'] / \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots (3)$$

(合金系の水素溶解)

$$\begin{aligned} \log f_H^{(i)} &= \log K_{Fe} - \log K'_{Fe-X} \\ &= \log [\%H] - \log [\%H'] \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

3.1 鉄-バナジウム系溶融合金の水素溶解度

バナジウム濃度約 50% までの鉄-バナジウム水素溶解度測定結果を Fig. 1 に示す。本系の水素溶解度は、バナジウム濃度 $N_V = 0.25$ 程度まではほぼ直線な関係で増加し、その後 $N_V = 0.3$ 以上では増加の割合が大きくなっている。本系に関しては郡司、小野、青木³⁾の測定が報告されているが、Fig. 1 に示すごとく非常によい一致を示していることが分る。

これらの結果から、著者らの純鉄水素溶解度を基準にして、(4) 式より溶鉄中水素の活量係数におよぼすバナジウムの影響 $f_H^{(V)}$ を求めれば、本系では温度により相違があり、低温度程その影響が大きい。バナジウム低濃度側の直線部分の勾配から、相互作用母係数を求めれば、次式のごとく示される。

$$\partial \log f_H^{(V)} / \partial N_V = -2640/T + 0.802 \dots\dots < 0.25 N_V$$

$$\epsilon_H^{(V)} = \partial \ln f_H^{(V)} / \partial N_V = -6070/T + 1.85 < 0.25 N_V$$

$$\begin{aligned} e_H^{(V)} = \partial \log f_H^{(V)} / \partial [\%V] &= -28.9/T + 0.0087 \\ &\dots\dots\dots < 20\%V \end{aligned}$$

上記相互作用母係数として郡司、小野、青木³⁾は 1550°C ~ 1650°C の範囲で $e_H^{(V)} = -0.0074$ を提出しており、著者らの値は 1600°C にて $e_H^{(V)} = -0.0066$, $\epsilon_H^{(V)} = -14$ であり、両者の値は略々よく一致している。また M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT⁴⁾ は本系の予想値として $\epsilon_H^{(V)} = -1.0$ ($e_H^{(V)} = -0.0048$) を提出している。

3.2 鉄-ニオブ系溶融合金の水素溶解度

ニオブ約 30% までの、水素 1 気圧における水素溶解

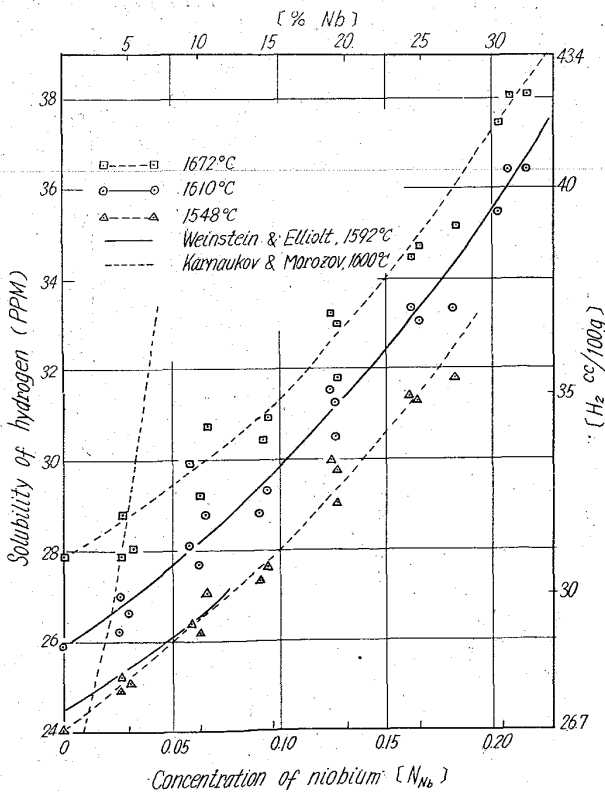


Fig. 2. Solubility of hydrogen in liquid iron-niobium Alloys.

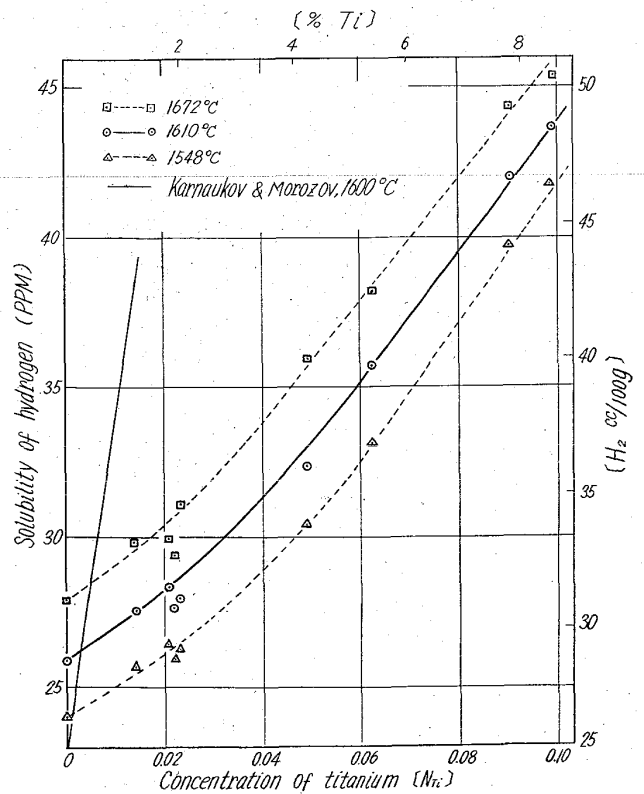


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-titanium alloys.

度測定結果を Fig. 2 に示す。本系の水素溶解度は 30% の範囲では比較的単調な関係で増加し、その増加の割合も週期律表上同族の元素である。前述のバナジウムと同程度である。本系に関しては M. M. KARNAUKOV & A. N. MOROZOV⁵⁾, M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT⁴⁾ の測定が報告されており、M. M. KARNAUKOV & A. N. MOROZOV は著しい増加を示すとしているが、本研究結果は後者の値に略々一致している。

前述と同様これらの結果よりニオブ低濃度範囲の直線部分の勾配から相互作用母係数を求めれば次式のごとく示される。

$$\begin{aligned} \partial \log f_H^{(Nb)} / \partial N_{Nb} &= -6220/T + 2.76 \dots < 0.1 N_{Nb} \\ \epsilon_H^{(Nb)} = \partial \ln f_H^{(Nb)} / \partial N_{Nb} &= -14300/T + 6.36 \\ &\dots < 0.1 N_{Nb} \\ \epsilon_H^{(Nb)} = \partial \log f_H^{(Nb)} / \partial [\%Nb] &= -37.3/T + 0.0166 \\ &\dots < 15\% Nb \end{aligned}$$

上式の値より、1600°C における相互作用助係数を比較すれば、本研究の値は $\epsilon_H^{(Nb)} = -0.0033$, M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT⁴⁾ $\epsilon_H^{(Nb)} = -0.0023$, M. M. KARNAUKOV & A. N. MOROZOV⁵⁾ $\epsilon_H^{(Nb)} = -0.02$ であり、本研究結果はほぼ M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT の値に近い。

3.3 鉄-チタン系溶融合金の水素溶解度

鉄-チタン系溶融合金の水素溶解度測定結果を Fig. 3 に示す。即ち鉄チタン系合金では、測定範囲約 9% まで、チタン添加により比較的単調に増加するが、前述バナジウム、ニオブなどに比べて、その増加の割合は著しく大きい。これは金属チタンが化学的に極めて活性な元素で、水素に対しても、その化学親和力が他元素に比較して大きいことに原因するものである。本系に関しては M. M. KARNAUKOV & A. N. MOROZOV⁵⁾ の測定値が報告されているが、その値は非常に大きく、本研究と著しく異なつた値である。

なお本系の測定では、チタン濃度 10% 以上では、十分精製した水素でも、酸化被膜を生成すること、使用坩堝が浸食されること、および反応管内を真空に排気する

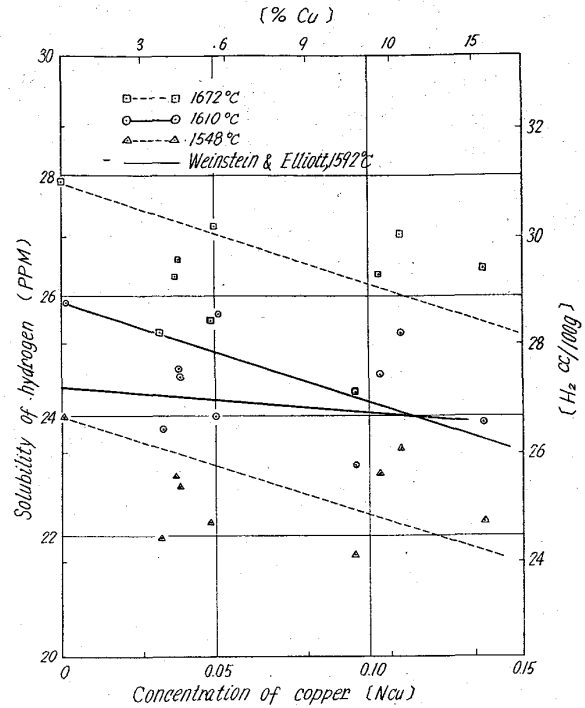


Fig. 4. Solubility of hydrogen in liquid iron-copper Alloys.

場合、沸騰状に水素を発生して、溶融金属を飛散せしめる、などの困難のため、測定チタン濃度 10% 以下の範囲に止めた。

前述と同様 (4) 式より、溶鉄中水素の活量係数におよぼすチタンの影響 $f_H^{(Ti)}$ を求めれば、

$$\begin{aligned} \partial \log f_H^{(Ti)} / \partial N_{Ti} &= -10800/T + 4.16 \dots < 0.025 N_{Ti} \\ \epsilon_H^{(Ti)} = \partial \ln f_H^{(Ti)} / \partial N_{Ti} &= -24800/T + 9.57 \\ &\dots < 0.025 N_{Ti} \\ \epsilon_H^{(Ti)} = \partial \log f_H^{(Ti)} / \partial [\%Ti] &= -126/T + 0.0485 \\ &\dots < 2\% Ti \end{aligned}$$

上式における 1600°C の相互作用助係数は $\epsilon_H^{(Ti)} = 0.0019$ であるが、M. M. KARNAUKOV & A. N.

Table 1. Interaction coefficients for Hydrogen in liquid iron at 1600°C.

Alloying element	Present work		M. Weinstein J. F. Elliott	Maekawa & Nakagawa	Other results
	$\epsilon_H^{(j)}$				
C	0.868	0.017	0.060	0.050	0.05~0.07
Si	3.59	0.031	—	0.038	0.027
P	1.87	0.015	0.011	—	—
Ni	-0.384	-0.0016	0	-0.019	{ -0.0020 ⁽³⁾ -0.0005 -0.0013
Co	0.039	0.00016	0.0018	0.005	{ 0 0.0042
Cr	-1.20	-0.0056	-0.0022	-0.031	{ -0.0024 ⁽³⁾ +0.0049
Mo	0.556	0.0014	—	-0.013	0.0029 ⁽³⁾
W	3.65	0.0048	—	—	0.0096 ⁽³⁾
V	-1.39	-0.0066	—	—	-0.0074 ⁽³⁾
Nb	-1.29	-0.0033	-0.0023	—	-0.02 ⁽⁵⁾
Ti	-3.68	-0.019	—	—	-0.22 ⁽⁵⁾
Cu	0.67	0.0025	0.0005	—	—

$$\epsilon_H^{(j)} = \partial \ln f_H^{(j)} / \partial N_j; \quad e_H^{(j)} = \partial \log f_H^{(j)} / \partial [\%j]$$

543.423:669.14:621.785

MOROZOV⁵⁾の値は 1600°C にて $e_H^{(Ti)} = -0.22$ であり、前述ニオブの場合と同様に非常に大きい値を提出している。

3.4 鉄-銅系溶融合金の水素溶解度

鉄-銅系溶融合金の水素溶解度測定結果を Fig. 4 に示す。本系における測定は、その再現性が悪く、可成のばらつきはあるが、銅濃度 15% 程度まではほぼ直線的に減少し、その割合は他元素に比較して非常に小さい。純溶銅の 1600°C における蒸気圧は、大略 1mmHg で高いため、鉄-銅合金においては、金属の蒸発が多く、その多いものは 3~5g におよび、始めの配合量より銅濃度が可成低下する。このような金属蒸発の影響、および水素溶解度の相対的変化量の少ないことが、本系の測定値のばらつきが大きい原因であると考えられる。Fig. 4 には比較のため M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT⁴⁾ の測定値を記したが、本研究の結果より銅の影響が幾分小さい値である。

以上の結果より、純鉄側を基準にして、相互作用係数を求めた場合測定値のばらつきが大きいため、相互作用係数の温度係数を求めることは困難であり、15%銅以下の結果を総括して、1550°~1670°C の温度範囲で次の値を与えた。

$$\begin{aligned} \partial \log f_H^{(Cu)} / \partial N_{Cu} &= 0.29 \dots\dots\dots < 0.15 N_{Cu} \\ e_H^{(Cu)} &= \partial \ln f_H^{(Cu)} / \partial N_{Cu} = 0.67 \dots\dots\dots < 0.15 N_{Cu} \\ e_H^{(Cu)} &= \partial \log f_H^{(Cu)} / \partial [\%Cu] = 0.0025 \dots < 10\%Cu \end{aligned}$$

たお上記値として、M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT⁴⁾ は 1592°C にて $e_H^{(Cu)} = 0.005$ を提出しており、本研究の値より可成低い値を得ている。

4. 結 言

溶鉄にバナジウム、ニオブ、チタン、銅を添加した二元鉄合金の、水素 1 気圧下における水素溶解度を測定して、溶鉄中水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた。これを前回報告におけるものと括して Table 1 に示す。

文 献

- 1) 野崎, 万谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 1450.
- 2) 野崎, 万谷, 不破, 小野: 鉄と鋼, 50 (1964) p. 468.
- 3) 郡司, 小野, 青木: 日本金属学会誌, 28 (1964) p. 64.
- 4) M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 382.
- 5) M. M. KARNAUKOV & A. N. MOROZOV: Izvest. Akad. Nauk SSSR Oted. Tehk. Nauk. (1948) 1845.

(100) 炭素鋼のカントバック分析における熱処理の影響

日新製鋼, 呉工場

萩原 卓・○檜木 兼俊
山本 裕川・田中 清之

Effect of Heat Treatment in Quantovac Analysis of Carbon Steel.

Taku HAGIHARA, Kanetoshi NARAKI,
Yūsen YAMAMOTO and Kiyoyuki TANAKA

1. 緒 言

カントバックによる鋼中炭素の定量値は、試料の熱処理条件に影響されることは周知のことであるが、この原因については次のような説明がなされている¹⁾²⁾。

すなわち、炭素鋼試料を急冷または徐冷するとヤ金組織のパーライトの成長は当然違ってくる。パーライトとフェライトの液相出現温度を比較すると、前者が約 1280°C、後者が約 1528°C と相当な差があるため、パーライトとフェライト組織が共存する場合にはパーライトからの蒸発が多くなる。しかるにパーライトの炭素含有量は約 0.85% という高濃度であるから、パーライトの発達した試料、つまり徐冷試料の炭素分析値は急冷試料より高くなる。

上述の説明は液相出現温度の差によつて推定しているが、実さいの放電についてどのような組織の変化が起るのかは確認されていない。本報ではこれにつき実験調査を行なつたのでその概要を報告する。

2. 実験方法

炭素含有量以外はほとんど同一の組成を有する炭素鋼を、カントバック 試料採取と同じ方法で炉中から採取し、各試料を 2 分してそれぞれ焼入および焼なましを行なつた。この試料につきカントバック分析を行ない、また発光中の炭素、鉄スペクトル線の強度の時間変化を調査した。次に真空蒸着装置を用いて真空中で加熱を行なつて蒸発量を比較した。最後に放電コンのヤ金組織の変化を調査するため、各試料に比較的長い放電を行なつたのち、放電コンを切断してその断面を光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察し、マイクロヴィツカース硬度計によつて硬度分布を測定した。放電コンの観察はカントバックのみでなく、大気中の放電(対極は銀棒、黒鉛)についても行なつた。またカントバックによる短時間の放電を行なつた場合の放電コンの外観についても調査した。

3. 実験結果

3.1 熱処理

実験に用いた試料は C 0.08~0.68% の炭素鋼であつて次のような熱処理を施した。

- 焼入……900°C に 2 hr 加熱後、水焼入……W.Q.
- 焼なまし……900°C に 2 hr 加熱後、炉冷……An.

3.2 カントバックによる分析値

各試料につき Table 1 の測定条件でカントバック分析を行なつて、熱処理前、熱処理後の分析値を比較した。その一部を Table 2 に示した。表からあきらかなように炭素分析値について焼入試料は低く、焼なまし試料ではかなり高い。その他の元素については差は現われていない。