

543.423:669.14:621.785

MOROZOV<sup>5)</sup>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. ELLIOTT<sup>4)</sup> 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. ELLIOTT<sup>4)</sup> 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<sup>1)2)</sup>。

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。

Table 1. Excitation conditions.

Excitation source	Source parameter				Electrode			Atmos- pher	Discharge time sec.
	L $\mu$ H	C $\mu$ F	R $\Omega$	Ep V	Gap mm	Counter electrode	Sample polarity		
Shimadzu L. V. S. Unit *	50	6	5	1000	6	Ag, 6 $\phi$ 90° cone	-	Argon 15 l/min	Preburn 20 Integr. 20
Nakano M-3 type Multi discharge source	50	10	2	900	2	Ag, 6 $\phi$ 120° cone	+	Air	-
	50	10	2	900	2	Graphite, 6 $\phi$ 120° cone	+		-

\* Used for quantovac analysis.

Table 2. Analytical results by Quantovac.

Sample No.	Heat treat- ment	Analytical results %					
		C	Si	Mn	P	S	Cu
7	—	0.170	tr.	0.150	0.010	0.019	0.112
	W. Q.	0.160	tr.	0.130	0.010	0.017	0.119
	An.	0.220	tr.	0.130	0.010	0.018	0.119
1	—	0.304	0.014	0.120	0.017	0.021	0.104
	W. Q.	0.300	0.013	0.110	0.016	0.020	0.110
	An.	0.390	0.010	0.110	0.016	0.019	0.110
11	—	0.580	0.012	0.160	0.015	0.019	0.109
	W. Q.	0.560	0.014	0.150	0.013	0.017	0.115
	An.	0.650	0.013	0.150	0.014	0.017	0.113
21	—	0.680	tr.	0.120	0.024	0.027	0.102
	W. Q.	0.660	tr.	0.130	0.022	0.025	0.102
	An.	0.700	tr.	0.130	0.021	0.023	0.102

3.3 スペクトル線強度の比較

カントバック発光 90 秒間における C 1930.9Å および Fe 2714.4Å のスペクトル線強度の変化 (Profiling) を調べた例を Fig. 1 に示したが、これによると Fe スペクトル線については焼入焼なまし試料とも同じ強さで同じような時間変化を示している。これに対して C スペクトル線については、焼なまし試料は焼入試料よりも強く時間の経過とともに次第に低下して焼入試料のレベルに近づく傾向を示している。焼なまし試料の炭素分析値が高く出るのはこのためである。

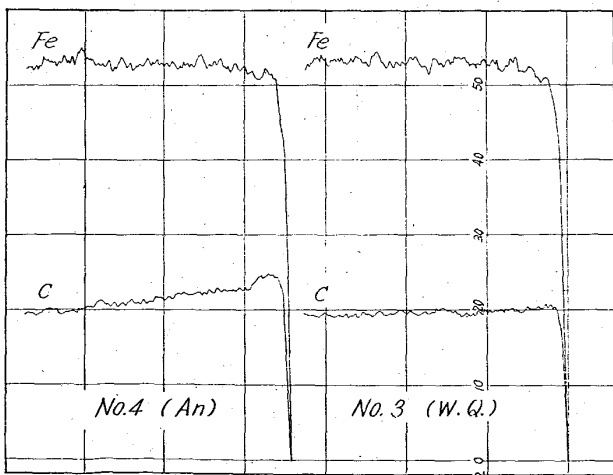
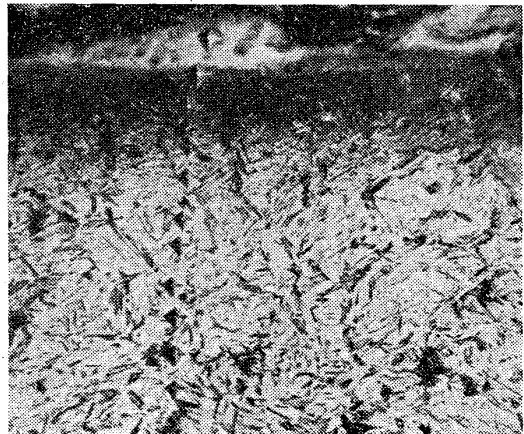


Fig. 1. Recorder time of wait curves for C and Fe with Quantovac.

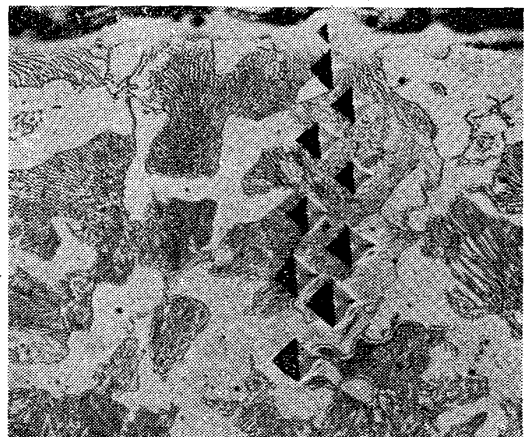
3.4 蒸発量の比較

蒸発量の測定には電子顕微鏡用の真空蒸着装置を用い、タングステン線製バスケットコイル中に試料 (10~20mg) をおき、真空 (10<sup>-4</sup>mmHg) にしたのちタングステン線に通電加熱し蒸発減量を測定した。またコイルの温度は光高温計によつて測定した。この方法では試料の形状変化によるコイルとの接触に変動があるためか満足する再現性は得られなかつたが、焼入試料、焼なまし試料の蒸発量に差は現われなかつた。なお印加電圧は 8, 12, 15V で時間は 5, 10sec 間、このときのコイル



(4/5)

Photo. 1. Microscopic photograph in discharge crater (x400) specimens-W. Q. (0.68%C).



(4/5)

Photo. 2. Microscopic photograph in discharge crater (x400) specimens-An. (0.68%C).

の温度は 1450°C~2200°C であつた。

### 3.5 放電コンの調査

放電コンを切断してその断面を光学顕微鏡で観察した結果は、Photo. 1, 2 にその一例を示したように、放電コンの表層は焼なまし焼入試料いづれも放電硬化法に見られる(白色層)<sup>3)</sup>に似た層があり、この内側に熱変化をうけた層が存在する。この白色層は3~10μという薄い層なので、その組成や成因の調査は困難であるが、マイクロヴィツカース硬度計による調査では M. Hv 500~1000 という比較的高い値を示しており、焼なまし試料焼入試料とも大略同じ値である。さらに電子顕微鏡で白色層を観察すると Photo. 3 に示すような組織が見られる。したがつてこの層はおそらく各放電ごとにくりかえされる短時間(10~100μs)の昇熱-溶融-凝固によつて生成したものと思われる。

白色層の内側での組織の変化の様相は、焼入試料と焼なまし試料では著しく異なつている。すなわち焼なまし



Photo. 3. Electron microscopic photograph in discharge crater (×4500) specimens-W.Q. (0.68%C). (1/2)

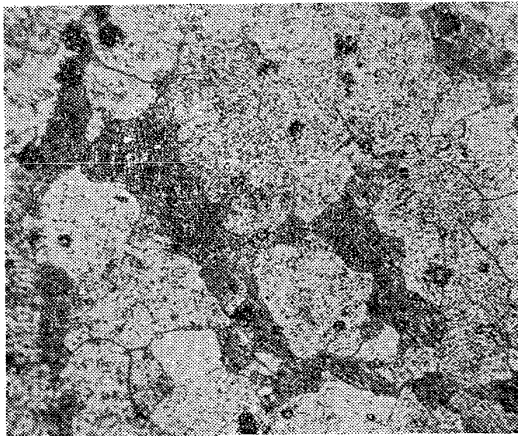


Photo. 4. Microscopic photograph of discharge surface (×400) specimens-An. (0.27%C). (4/5)

試料ではパーライト相が一部溶融した形を示しフェライト相は余り溶融した形跡を示さない。焼入試料では焼戻しに似た微細な相が出現している。この層は表層(白色層)からの伝熱によつて組織が変化した部分である。

次に短時間(2~3sec間)放電した面を光学顕微鏡で観察すると、Photo. 4 に示すように直決2~10μの放電のあとが多数見られる。これはMARSHACK<sup>4)</sup>が説明しているような放電陰極における microspot と思われるが、このスポットはフェライトとパーライトのいずれの相に多く発生しているか測定して見ると、単位面積当りに換算してパーライトの方が多い。すなわち放電はパーライトから多く行なわれており、フェライトでは介在物と思われる所で多く放電しているのが見られる。

さらに放電がくりかえされるとスポット数は急激にましついで前述した白色層が生成されてくる。

## 4. 考 察

焼入試料と焼なまし試料についてカントバック発光のさいのスペクトル線の強さを比較して、鉄スペクトル線に差はなく、炭素スペクトル線について後者が強いという結果を得た。この結果を直ちに鉄や炭素の蒸発量に結びつけるのは冒険ではあるが、蒸発する試料中の鉄原子数に差がなく炭素原子数に差があると仮定すると以下に説明するパーライト説とよく一致する。

真空中での蒸発量の比較は、99%以上の主成分である鉄量を測定していることになり、たといパーライトがフェライトよりも多く蒸発した場合でも測定値には差はあらわれないであろう。

放電コン中の microspot の調査から、放電はパーライト相から多く飛んでいる。この原因はよく説明できないが、MARSHACK<sup>4)</sup>が紹介している衝撃放電における陰極の金属の蒸発量に関する Libin の計算式は、蒸発量を  $M$  とすれば

$$M=0.3\epsilon/\gamma T_0$$

ここで  $\epsilon$  はスポットで瞬間的に放射されるエネルギー、 $\gamma$  は金属の比熱、 $T_0$  は金属の融点である。

この式によれば融点の低いパーライトはフェライトよりも蒸発速度は早くなることが考えられる。

放電のくりかえしによつて試料の表層に白色層を生成するが、この白色層は溶融時間がきわめて短時間と推定されるので均質な融体にならず原形組織がかなり残存している。したがつて白色層においてパーライト相が選択的に蒸発をおこすものと思われる。

以上の調査の結果は緒言にあげた、焼なまし試料ではパーライト相が発達しているため炭素分析値が高くであるという説明を裏付けている。

なお大気中放電の場合の白色層は、対極が銀の場合に非常に薄くその外部には酸化物が付着しており、燃焼酸化反応が起つたことがあきらかに見られる。対極が黒鉛の場合には白色層はやや厚く(5μ以下)黒鉛付着による酸化防止の効果<sup>5)</sup>が見られる。

## 5. 結 言

カントバックによる炭素分析値が鋼の熱処理の影響をうける原因について、すでになされている説明をさらに実験で確かめることができた。試料の蒸発に関する検討は不十分であり困難であるが今後研究を続けるつもりで

ある。

文 献

- 1) 川村, 北山, 市島: 富士鉄技報, 12, (1963), p. 67.
- 2) 佐藤, 市島: 分析化学, 13 (1964), p. 1065.
- 3) 鈴木: 鉄と鋼, 48, (1962), p. 50.
- 4) I. S. MARSHACK: Soviet Physics Uspekhi, 5, (1962), p. 478.
- 5) BISRA Special Report No. 47 (1952), p. 16.

(101) クーロン滴定法による鋼中イオウの定量

三菱製鋼, 深川製鋼所

理博 阿部 吉彦・山田 雄康

Determination of Sulphur in Steel by Coulometric Titration Method.

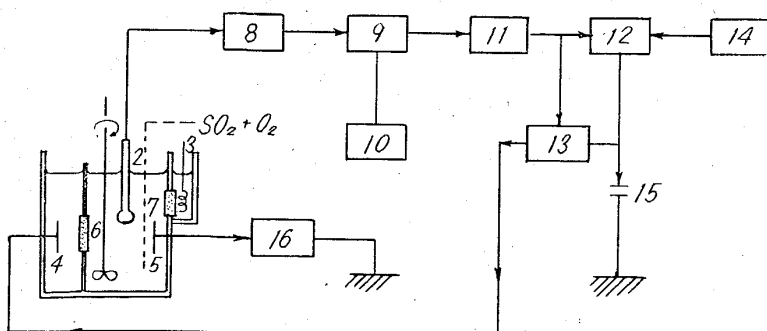
Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA

1. 緒 言

近年電気測定回路の自動化に伴いこの種の機構を利用した分析法が広く利用されてきているが、この内のクーロン滴定法についても炭素分析に使用した幾つかの報告が既に発表されておりいずれも良好な結果を得ている<sup>1-3)</sup>。したがってイオウ分析に対しても当然同様な機構でクーロン滴定法が応用できることが予測されたので、今回リチャードシエップス社(西独)より自動クーロン滴定装置を購入し、高周波燃焼装置と併用して炭素鋼および低合金鋼中のイオウの定量を試みたところ良好な結果を得たのでここにその検討次第を報告する。

2. 装 置

本分析機構は試料を酸素気流中で燃焼して得た SO<sub>2</sub> を含むガスを滴定槽に導いてこの内の SO<sub>2</sub> ガスを吸収し、これに伴う吸収液の水素イオン濃度の変化を滴定で求めると同時にファラデーの法則を利用してこの際の変化量よりイオウ含有量を電氣的に記録するものである。



- |                               |                         |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. Stirrer                    | 9. Frequency controller |
| 2. Glass electrode            | 10, 11. Oscillator      |
| 3. Ag-AgCl Standard electrode | 12, 13. Thyatron        |
| 4. Pt anode                   | 14. Power source        |
| 5. Pt cathode                 | 15. Condenser           |
| 6, 7. Porous diaphragm        | 16. Pulse counter       |
| 8. PH-meter                   |                         |

Fig. 1. Mechanism of the determination of sulphur in steel by coulometric titration method.

Table 1. Effect of oxygen flow velocity on the determination of sulphur in carbon steel.

O <sub>2</sub> ml/min	n	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)	Mean (%)
1000		0.0214	0.0216	0.0209	0.0202	0.0215	0.0211
1200		0.0255	0.0239	0.0244	0.0247	0.0260	0.0249
1400		0.0283	0.0290	0.0275	0.0277	0.0269	0.0279
1500		0.0300	0.0312	0.0298	0.0315	0.0310	0.0307
1600		0.0315	0.0309	0.0314	0.0316	0.0316	0.0314
1800		0.0311	0.0315	0.0314	0.0314	0.0315	0.0314
2000		0.0308	0.0314	0.0316	0.0315	0.0313	0.0314

したがって本装置ではガラス電極白金電極および攪拌器を持つ電解槽, PH の変化を監視するメーターが付属している測定部, そして電氣量を測定し指示する電子回路を持つ制御部などが Fig. 1 のごとく組合わされている。

3. 検 討 次 第

3.1 滴定方法の選定

上記の機構で分析を行なうには

- ① ガス吸収後に伴う水素イオン変化を利用する。
- ② 自動記録方式を採用するにはコンデンサーを一定電流(この場合には  $1 \times 10^{-6}$  g のイオウに相当する量が妥当)で滴定に関与するようあらかじめ設定すべきである、の制約条件が必要となるので、吸収液の製法, 性質およびその滴定物質の種類はおのずと限定される。すなわち吸収液は試料の燃焼により生成する SO<sub>2</sub> ガスを最も安定な H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に転化吸収させる性質を持つことがぜひ必要であり、またこれに含まれる滴定物質はこの H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と定量的に反応しなければならない。したがって本分析法においては Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含んだ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 吸収液が理想的であり, NaOH で滴定する一般的な塩基滴定を採用することが必要となった。

3.2 試料燃焼時の酸素流量

試料を燃焼させる際の酸素流量がイオウ定量値におよぼす影響を検討するために、炭素鋼試料 (C=0.09%, S=0.031%) について燃焼時間を一定 (4min) にして酸素流量を 1000~2000 ml/min まで変えながら比較定量を行なったところ Table 1 の結果を得た。この結果を見ると試料の燃焼時における酸素流量のイオウ定量値におよぼす影響は大であつて、酸素流量が 1500 ml/min 以上になると標準値とよく一致し、たとえ流量が 2000 ml/min になつても吸収が不完全になるような傾向は認められなかつた。したがって酸素流量としては 1800 ml/min が妥当と考えられたので、この条件で各種の炭素鋼および低合金鋼を定量したところ、Table 2 に見るごとく炭素鋼では良好な結果を得たが低合金鋼ではいずれも標準値に対して 0.002~0.003% の低値を得た。

3.3 燃焼温度

筆者らが採用した高周波燃焼装置では出力を“増”, “減”の2通りに切換えるようになっていて今までの結果はいずれも出力を“減”にしての結果であつた。そこでこの条