

## 第 6 会場 (表面処理・介在物・性質・強力鋼・その他)

## (217) Fe-Hf および Fe-Y 合金の窒素吸収について

八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・理博 常富 栄一

○和田 要・武井 康示

On the Nitrogen Absorption in Fe-Hf and Fe-Y Alloys.

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Eiichi TSUNETOMI,  
Kaname WADA and Koji TAKEI.

## 1. 緒 言

鉄中における添加元素の窒化物析出平衡については, Al<sup>1)2)</sup>, B<sup>3)</sup>, Nb<sup>4)5)</sup>, Ti<sup>6)</sup>, V<sup>7)8)</sup> などについて研究が行なわれた。Hf および Y の窒化物についてはこれらの熱力学的数値すなわち,



より鉄中においても容易に窒化物析出反応を起こす可能性が考えられる。われわれはさきに純鉄および Fe-La 合金の窒素吸収について報告した<sup>10)</sup>が, 本報では引き続き添加元素の窒化物析出平衡を調べる目的で Fe-Hf および Fe-Y 系合金について行なつた窒素吸収実験について報告する。

## 2. 実験方法

試料の溶製は外熱式 1 kg 真空溶解炉で行なつた。原材料には電解鉄 (分析値: C, S < 0.006; Si, Mn, P < 0.005; Cu < 0.002%) を使用し Fe-Hf 系および Fe-Y 系合金を溶製した。Hf の添加には Hf=99.5% のスポンジハフニウムを, また Y の添加には Y=21.4% のフェロイットリウムを使用した。

## 2.1 Fe-Hf 系合金

溶製した 1 kg のインゴットから 0.8 mm の薄片を切り出し, サンドペーパーで研磨し, 次にトリクロルエチレンで表面を洗条して窒素吸収実験に供した。窒素吸収装置の炉は横型で, 磁製のボートの上に上記試料のをせ炉芯管内に挿入した。炉芯管内を水素で置換した後, 精製した N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> の混合ガスを流しながら所定の温度に上げる。混合ガス中の水素濃度は約 1 vol% でガスは炉芯管から直接大気中に排出される。つぎに所定時間経過した後, 試料をボートごと引き出して水で急冷した。この急冷した試料につき全窒素および全ハフニウムを分析した。窒素の分析は通常のキエルダール法で, またハフニウムの分析はアルセナゾⅡ吸光光度法で行なつた。

## 2.2 Fe-Y 系合金

1 kg のインゴットを熱延, 酸洗後さらに冷延して厚さ約 0.2 mm の板厚にした。これを幅 5 mm に切断し重さ約 6 g のコイル状にして窒素吸収試料とした。窒素吸収装置において, あらかじめ炉温を所定の温度に上げておき, 上記のコイル状試料を純鉄製のボートにのせ炉芯管内均熱部中心まで挿入する。Fe-Hf 系合金の場合と同様に混合ガス中の水素濃度は約 1 vol% で, ガスは炉芯管

より直接大気中に排出される。つぎに所定時間経過した後ボートを炉芯管水冷ジャケット部まで引き出し試料を急冷した。この急冷した試料につき全窒素と全イットリウムを分析した。イットリウムの分析は炎光光度法で行なつた。

## 3. 実験結果

実験は Fe-Hf 系合金および Fe-Y 系合金について行なつた。

## 3.1 Fe-Hf 系合金での実験

使用した Fe-Hf 系合金の分析値を Table 1 に示す。これらの試料を用いて 1100, 1150 および 1200°C で吸収実験を行なつた。吸収を行なわせた時間は 48 hr であり, 平衡のチェックのため 70 hr を併用した。分析の結果得られた Hf% と N% の関係を Fig. 1 に示す。

## 3.2 Fe-Y 系合金での実験

使用した Fe-Y 系合金の分析値を Table 2 に示す。これらの試料を用いて 1028, 1075 および 1123°C で吸収実験を行なつた。吸収を行なわせた時間は 48 hr である。分析の結果得られた Y% と N% の関係を Fig. 2 に示す。

## 4. 検 討

## 4.1 Fe-Hf 系合金の窒素吸収実験

ハフニウムの窒化物としては HfN が知られている。

Table 1. Chemical composition of Fe-Hf alloys used. (%)

Alloy	Hf	C	Si	Mn	S	O	Al
H-1	0.24	0.003	0.01	<0.01	0.005	<0.001	0.012
H-2	1.04	0.002	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	0.012
H-3	1.99	0.07	<0.01	<0.01	0.005	<0.001	0.011
H-4	3.00	0.04	0.02	<0.01	0.003	<0.001	0.011
H-5	4.75	0.04	0.01	<0.01	0.004	<0.001	0.012

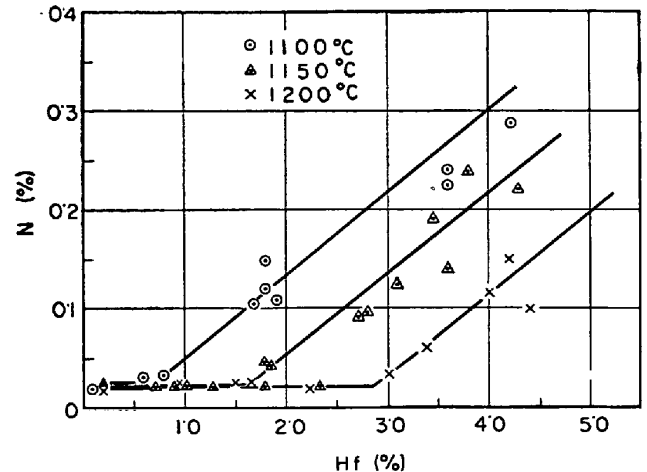


Fig. 1. Nitrogen content of Fe-Hf alloys equilibrated with nitrogen gas.

Table 2. Chemical composition of Fe-Y alloys used. (%)

Alloy	Y	C	Si	Mn	S	O	Al
Y-1	0.07	0.002	0.03	<0.01	<0.002	0.0026	0.012
Y-2	0.19	0.003	0.03	<0.01	0.003	<0.001	0.011
Y-3	0.21	0.002	0.04	<0.01	0.003	<0.001	0.008
Y-4	0.43	0.020	0.04	<0.01	<0.002	<0.001	0.020
Y-5	0.74	0.003	0.02	<0.01	<0.002	<0.001	0.013

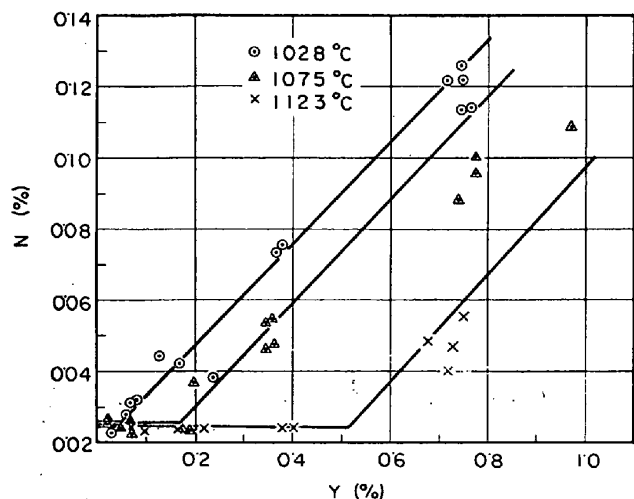


Fig. 2. Nitrogen contents of F-Y alloys equilibrated with nitrogen gas.

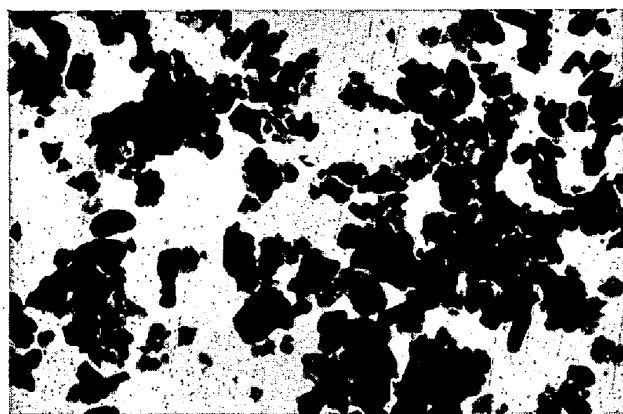


Photo. 1. HfN extracted from an Fe-Hf alloy equilibrated with nitrogen gas.  $\times 6300$

鉄中に析出するハフニウムの窒化物の組成を調べるため抽出を試みた。Hfを4.75%含むH-5の試料で1100°Cにおいて48hr窒化した後急冷し、ヨウ素メタノール抽出で残渣を求めた。この残渣をX線回折で調べたところ残渣の回折線はASTMカードのHfNの回折線ときわめてよく一致した。抽出した残渣の電子顕微鏡写真をPhoto. 1に示す。

鉄中で析出したHfの窒化物の組成がHfNであることがわかったのでFig. 1において立ち上りの直線の勾配はHf:N=1:1に対応するものにした。窒素吸収

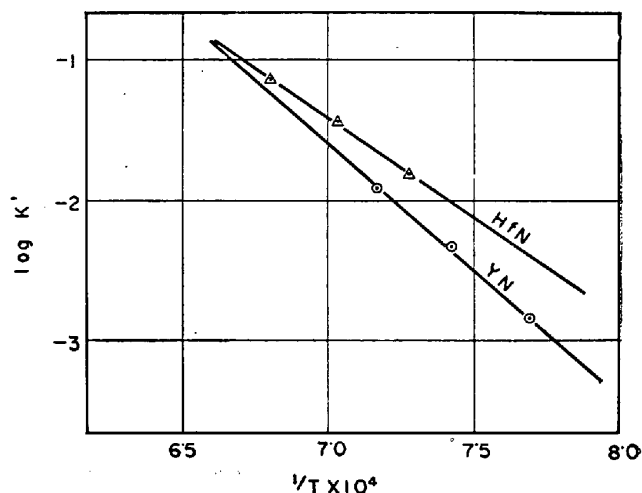


Fig. 3. Relation between log K' and 1/T.

時間を検討するため特にHfの高い試料で各温度において70hrの吸収実験を行なったが、48hrとの差は特に認められなかった。したがって48hrですでに平衡に達しているものと考えられる。Fe-Hf 2元系の状態図は現在のところ見当らない。したがって鉄中に固溶するHfの量はわからない。FeとHfの間にはHfFe<sub>2</sub>の存在が知られている。本実験で使用した試料の中でH-5(Hf=4.75%)では網状の析出相が明瞭に認められた。この試料から電解抽出により残渣を求め、この残渣につきX線回折による解析と、発光分析による元素分析を行なった。その結果この残渣が $a_0=4.925$ ,  $c_0=8.062\text{Å}$  ( $c_0/a_0=1.637$ )のHfFe<sub>2</sub>であることが確認できた。この場合のような網状析出相はH-3(Hf=1.99%)ですでにわずかながら認められる。しかもこの析出相は窒素吸収後急冷した試料でも認められる。したがって本実験温度範囲でのFe中へのHfの固溶限は1.99%以下であると考えられる。本実験において供試材中の微量成分のうち、C, Si, Mn, S, Oは微量であり、その影響は無視した。

またAlについては供試材中には0.012%以下のAlが含まれているが、本実験温度範囲ではDARKEN<sup>1)</sup>らの平衡実験の結果から $Al \leq 0.012\%$ では問題はない。上記のごとく本実験では明らかにHfの固溶限を越えた試料をも用いているため、通常の溶解度積に相当するものを本実験の場合みかけの溶解度積 $K'$ と呼ぶことにする。Fig. 1において屈曲点のHf%とN%からみかけの溶解度積 $K'=[Hf\%] \times [N\%]$ を求め、 $\log K'$ と $1/T$ の関係を求めるとFig. 3のようになる。図中に引いた直線より $\log K'$ と $1/T$ の関係は

$$\log K' = -13500/T + 8.02$$

となる。

#### 4.2 Fe-Y系合金の窒素吸収実験

イットリウムの窒化物としてはYNだけが知られている。鉄中で析出しているイットリウムの窒化物がどのような組成であるかを確認するためには抽出するのが最も効果的であるが、イットリウムの窒化物は他の希土類元素の窒化物同様、水で分解されるほどきわめて化学的に不安定で、われわれも現在のところ抽出に成功していない。しかしFig. 2において立ち上った部分ではほぼ

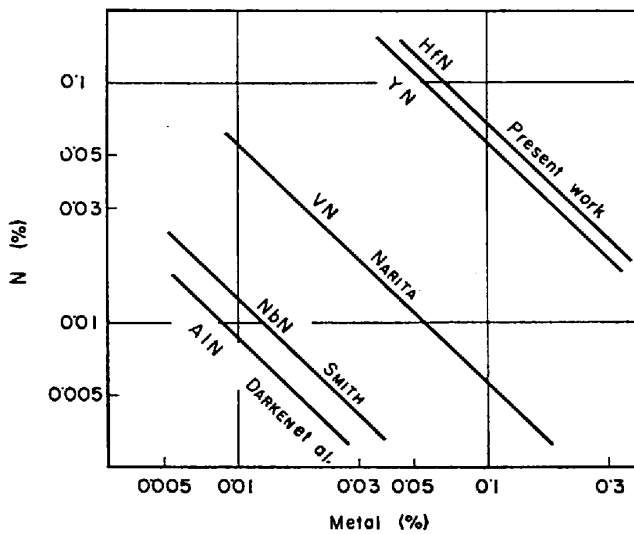


Fig. 4. Comparison of solubility products at 1200°C.

Y : N = 1 : 1 の勾配にそつているので、鉄中においても YN の形で析出していることが推定できる。図中においても Y : N = 1 : 1 の直線を引いた。供試材中の微量成分は Fe-Hf 系合金の場合と同じく無視した。Fe-Y 2 元状態図としては RAUSCH<sup>11)</sup> の提出したものがあつたが、オーステナイトでのイットトウムの固溶限は 1% 以下とされているだけで不明確である。したがつて、ここでも Hf の場合のごとくみかけの溶解度積  $K'$  として Fig. 2 の各屈曲点に相当する Y% と N% の積を求める。

$\log K' = \log [Y\%] \times [N\%]$  と  $1/T$  の関係を Fig. 3 に Hf のものと同時に示した。図に引いた直線から

$$\log K' = -17,600/T + 10.69$$

となる。

Fig. 4 は上で求めた HfN および YN のみかけの溶解度積より 1200°C における溶解度積を他の元素と比較したものである。各窒化物がそれぞれの直線の上側で生じることの意味しているが、これより Hf および Y の窒化物析出傾向はほぼ同程度であり、Al, Nb などよりやや弱い程度であることがわかる。

## 5. 結 言

Fe-Hf 系合金について 1100~1200°C で、また Fe-Y 系合金については 1028~1123°C で窒素吸収実験を行なつた。その結果、

(1) 鉄中で析出している窒化物は Hf の場合 HfN であることを確認した。また Y の場合は YN であろうと考えられる。

(2) HfN および YN の見かけの溶解度積として、それぞれつぎの式を得た。

$$\log K'_{\text{HfN}} = -13,500/T + 8.02$$

$$\log K'_{\text{YN}} = -17,600/T + 10.69$$

(3) 見かけの溶解度積から窒化物生成傾向を比較してみると、本実験温度範囲では Hf および Y はほぼ同程度の窒化物生成傾向を有しており、これは Al, Nb よりやや弱いといえる。

## 文 献

- 1) L. S. DARKEN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer.

Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 1174

2) 成田: 日化誌, 75 (1954), p. 1041

3) R. W. FOUNTAIN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599

4) R. P. SMITH: ibid., 224 (1962), p. 190

5) 盛, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) p. 2031

6) 成田: 日化誌, 77 (1956), p. 1536

7) 成田: ibid., 78 (1957), p. 704

8) R. W. FOUNTAIN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 737

9) G. L. HUMPHREY : J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953), p. 2806

10) 瀬川, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1992

11) J. J. RAUSCH, et al. : Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), p. 137

## (221) エポキシ樹脂による鋼板の接着

トピー工業 工博○若松茂雄

Cementing of Steel Sheets with Epoxy Resin.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

### 1. 緒 言

当社ではかねてから合成樹脂系の接着剤による鉄鋼、とくに薄鋼板対薄鋼板の接着に関する試験を行なつていゝる。接着剤としては鉄鋼の接着に適しているといわれているエポキシ系樹脂、シアノアクリレート樹脂、フェノール系樹脂および不飽和ポリエステル系樹脂<sup>1)2)</sup>を使用した。これらの試験結果は逐次報告する予定であるが、本報では第 1 報としてエポキシ樹脂による結果を報告する。

### 2. 使用材料

#### 2.1 試験片

市販の炭素鋼ミガキ鋼板 (SPM-B) で、厚さ 0.8 mm, 1 mm および 1.6 mm のもの 3 種を使用した。これらを、それぞれ 150×30 mm および 150×40 mm の短冊形に切り出して試験片とした。

#### 2.2 接着剤

エポキシ接着剤は周知のようにビスフェノール A とエピクロロヒドリンの縮合生成物が代表的なものであるが、このものは屈曲や撓みに弱いので、この点を改良した、オレイン酸などの不飽和脂肪酸を 2 量化して得られる C<sub>36</sub> の 2 塩基酸を原料としたダイマー酸系、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレンのジグリシジルエーテルを主体としたポリアルキレンエーテル系、大豆油などの不飽和油脂や分子量 500~2000 の低分子量ポリブタジエンを過酢酸や過酸化水素でエポキシ化した鎖状脂肪族過酢酸型樹脂、脂環族オレフィンで過酢酸でエポキシ化した環状脂肪族エポキシ樹脂、カルダノールのようなアルキルフェノールのグリシジルエーテルを主体としたアルキルフェノール