U. D. C. 541.8.08:669.15'4-194

鋼中鉛の溶解度測定 (第1報)

Measurement of the Solubility of Lead in Molten Steels

会員 工博 浅 田 千 秋
同 梶 山 太 郎
同 稲 垣 修 一

I 序 言

Fe—Pb2元合金系の研究は20世紀初頭にはじまった¹⁾が、鉛が鋼の有用成分ではなかったためにほとんど研究されなかった²⁾。40年代になり原子炉々材面より、Feの溶融Pbによる腐食速度或は溶解度が測定³⁾された。溶鉄中鉛の溶解度は含鉛鋼の製造^{5) 6)}に関して、またこれとは別に状態図作成の目的⁷⁾により測定された。

鉛は溶鉄に溶解しないとする見解が多年有力であった。これは熱分析の結果¹⁾より、Fe—Pb2元系に溶解度は認められず、また鉄—鉛混合物は溶融時に明らかに2層分離することよりも不溶性だとされていた。したがって快削鋼らに用いられる含鉛鋼中の鉛は一旦鋼浴に溶解した鉛が析出したものでなく、それが溶鋼中に機械的に混入分散せしめられたものであるとして特許が申請⁹⁾され、また溶解度測定に際してもこの観念から抜け切れない⁵⁾ようである。

しかし、Fe—Pb2元系のPb側では、鉄が溶

融鉛に溶解することが確認³⁾されたのであるから、多少とも鉛が鉄に溶けないことはない。溶鋼中鉛の溶解度は数件測定されているが測定者による差が大きい(第1図)。各々の実験方法を比較し、第1表に示す。

Fe—Pb—X多元系の研究はFe—Pb—NiおよびFe—Pb—Ni—C(sat.)系のものしか見当たらない⁷⁾。これによるとNiはPb溶解度を高め、またCはこれを低める。Ni含有量と共にPb溶解度に変化する様子をこの文献の値を使ってグラフに示した(第2図)。

第2図 溶鉄中鉛の溶解度におよぼすニッケルの影響 (1550°C)

他に、SはPb溶解度を高め、MnはこのSの作用を抑制するともいうが詳細は不明⁴⁾である。

その他の元素について実測値はないが、鋼浴中特定元素の活量におよぼす諸元素の影響が周期的に変化することより、窒素および炭素の活量におよぼす鉛の影響が推定されている。こ

第1図 溶鉄中鉛の溶解度

第1表 実験方法の比較

測定者	荒木, et.al. ⁵⁾	Miller, Elliott ⁷⁾	Lord, Parlee ⁶⁾	本研究
炉	タンマン炉	グローバー抵抗炉	20KW誘導炉	20KW, 400KC誘導炉
雰囲気	—	Ar : H ₂ = 10 : 1	Ar : H ₂ = 10 : 1	大気
ガス圧 または流速	—	1 in Aq	1100cc/min	—
ルツボ	MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (炭素鋼) / 炭素鋼 MgO (以外)
溶解材	低炭素鋼, 鉛	純鉄, 鉛	純鉄, 鉛	炭素鋼, 合金鋼, 工業用鉛
溶解量	100g	450g	29g	2 kg
Fe-Pb 接触法	0.8~1.2%の粒状 鉛を溶鋼に添加	同一ルツボで, 両者を溶解	① 同左 ② 2重ルツボ	2%の粒状鉛を溶鋼 に加える。
Fe-Pb接触時間	30sec~5 min	60min	60min	15~30min
実験温度	1500~1600	1551, 1552	1550~1700	1470~1600
温度制御精度	±10	±3	—	±10
测温	—	Pt/Pt-10% Rh T.C.	Pt/Pt-Rh T.C.	PR13 T.C.
鉛分析法	—	—	硫酸モリブデン塩法	EDTA法 ¹¹⁾ 重量法 ¹⁰⁾
図1の符号	—△—	●	① …×… ② —○—	—

によると,

$$\varepsilon_N^{(Pb)} = 4.35 \text{ (1600}^\circ\text{C)}^{13)}$$

$$\varepsilon_C^{(Pb)} = 3.20 \text{ (1550}^\circ\text{C)}^{14)}$$

これより鋼浴中 Pb の活量におよぼす N および C の影響は次の通りである。

$$\begin{aligned} e_{Pb}^{(N)} &= \frac{0.2425}{MN} \cdot \varepsilon_{Pb}^{(N)} \\ &= \frac{0.2425}{MN} \cdot \varepsilon_N^{(Pb)} \\ &= \frac{0.2425}{14} \cdot 4.35 \\ &= 0.0754 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e_{Pb}^{(C)} &= \frac{0.2425}{MC} \cdot \varepsilon_C^{(Pb)} \\ &= \frac{0.2425}{12} \cdot 3.20 \\ &= 0.0646 \end{aligned}$$

その他の元素との関係は推定されていない。以上よりここでは鉛は溶鉄中に溶解するという立場より議論を進めて行く。

I 実験の目的

1. 溶鉄中鉛の溶解度は測定者によって差がある

ばかりでなく, Fe—Pb—X 多元素の研究はほとんどなされていない。ここでは Fe—Pb—X 多元系における鉛溶解度を求め, Ni および C 以外の第3元素の Pb 溶解度におよぼす影響を測定する。

製鋼現場で鉛快削鋼を製造する際, 高クロム鋼では鉛含有量が極端に低いといったことがいわれるが, この場合鉛添加法を改良すればより多量の鉛を含有させることができるかという問題を明らかにするためにも上述の実験を行うことが必要である。

II 実験の原理

溶解度測定の原理は次の通りである。溶質を飽和溶解量以上に添加し, その溶解量の時間的变化がなくなった時, 飽和点に達したとするものである。ここでは実用鋼を溶解し, これに溶解度以上に鉛を添加し, 溶鋼成分の時間的变化を測定し, これより溶解度を求める。また, 鉛以外の成分の変化をも測定し, それが無視する範囲, すなわちほぼ鋼材の成分規格内に入っている所で議論を進める。

IV 実験の方法

あらましは第1表に示した。20kW, 400kC 誘導炉および MgO ルツボにより各種炭素鋼、クロム鋼およびステンレス鋼をそれぞれ 2kg 程大気中で溶解し、溶落後粒状の工業用鉛を鋼浴の2%程添加した。1470~1600°C 間の一定温度に保ち、鉛添加後30分までの間数分間隔で吸上試料を5mmの不透明石英管により採取した。Pb含有量は添加後数分より30分まで一定値を示す事を数回確認したので、それ以後は溶解時間を添加後10数分までとした。溶鋼に鉛を添加すると黄色の煙が激しく発生し、またこれは有毒であるからルツボには終始ふたをし、試料採取および測温時にのみふたにあけた小穴を使用した。測温は熱電対によったが、通電時にはこれが溶切するので止電後浸漬測温した。これによる溶鋼の温度降下は4~6°Cと推定され、温度制御精度内におさまるものである。

吸上試料は採取後水冷したが、13Cr鋼の場合は空中で放冷した。分析試料はボール盤で削り取ったが、高炭素鋼および銑鉄はエリス孔鉢によった。鉛の定量には硫酸分解 EDTA法¹¹⁾を用いた。ただし、18-8 ステンレス鋼の場合は JIS重量法¹⁰⁾によった。

実験終了後、ルツボ内で凝固した鋼塊を縦断すると、底部の Pb 層と上部の Fe 層とに分離しており、Fe 層中に Pb 塊は認められなかった。また鋼塊上端より上部のるつば内面およびふたの下面には気相より凝固した Pb および黄色の酸化鉛が見られたが、鋼塊表面には赤色酸化鉛のみが見られた。

V 実験の結果

溶鋼成分の時間的变化を低炭素鋼 ($C \approx 0.07 \sim 0.11\%$) およびクロム鋼 ($Cr \approx 1.0\%$) について示す (第3, 4図)。他の場合はこれとはほぼ同様であるから省略する。吸上試料については含有量の変化しやすい C, Si, Mn, Cr および Pb を分析した。P, S, Cu, Ni については溶解母材と凝固鋼塊についてのみ分析したが、これらは、両者共一致していた。Pb の値に

第3図 低炭素鋼中鉛の溶解度

第4図 クロム鋼中鉛の溶解度

は、Feの層を通過して気相へ逃れて行くものと、Fe層に溶解したものが含まれていると思われるが、その比は不明である。

図より、Pb含有量は添加後3分間で飽和値に達する。飽和値到達時間は30秒より5分⁵⁾、30分⁶⁾等といわれるが、詳細は不明である。含鉛鋼製造に際しては、激しく攪拌しなければ Pb を全く含有しないといわれるが、これは規模の差によるものであろう。

他の鋼種についても同様なグラフをつくり、それより溶解度を求めたものをまとめて、第5, 6図に示す。供試鋼の化学成分を第2表に示す。いずれも温度の高い方が溶解度が高い。ま

第5図 炭素鋼中鉛の溶解度

第6図 クロム鋼中鉛の溶解度

た鋼種差もかなり顕著にあらわれている。

VI 考察

第3, 4図より、実験した時間内では、Pb含有

第2表 供試鋼の化学成分

図番		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
第1図	1 ○	0.07~0.11	0.04~0.07	0.25~0.29	0.012	0.011~0.013	0.20	0.08~0.09	0.22
	2 □	0.20~0.26	0.02~0.09	0.37~0.45	0.016~0.017	0.014~0.015	0.15~0.17	0.07~0.08	0.05~0.07
	3 △	0.89~0.96	0.17~0.24	0.32~0.39	0.012~0.016	0.017	0.19~0.20	0.09	0.19~0.23
	4 ×	1.75~1.86	0.02~0.13	0.16~0.37	0.014~0.018	0.017~0.018	0.19~0.20	0.18~0.19	0.11~0.17
	5 ●	4.75~5.06	0.22~0.23	0.36~0.52	0.012~0.014	0.020~0.026	0.17~0.21	0.07	0.18~0.25
第6図	1 ○	第5図 ①に同じ							
	2 ●	0.10~0.13	0.04~0.07	0.55~0.60	0.021~0.024	0.011~0.013	0.16~0.17	0.10	1.00~1.02
	3 □	0.14~0.15	0.14~0.27	0.42~0.54	0.026	0.010~0.033		0.49~0.51	12.22~12.43
	4 ×	0.10	0.30~0.32	1.14~1.23	0.032~0.033	0.013~0.015		9.00~9.15	18.34~18.55

量の時間的変化は認められなかった。これは Pbが溶融 Feに溶解するという推定を支持するものである。本実験のデータをもとに、1550および1600°Cの鉛溶解度を鋼種別に整理し第3表に示す。これより、Pb溶解度は温度と共に増加し、またCおよびCr含有量の増加はこれを減少させることがわかる。しかし、Cについては、最もC%の低い場合かえってPb溶解度が減少する様な結果も得られたから、C含有量増加と共にPb溶解度が減少するとは一概にはいえないようである。Niを含む18-8ステンレス鋼ではPb含有量は13Crステンレス鋼より多く、普通鋼程度であり、これは明らかにNiの影響と思われる。

第3表 鋼浴中鉛の溶解度

鋼種	鋼浴の成分	1550°	1600°
炭素鋼系	0.07~0.11%C	0.12	0.19
	0.20~0.26 "	0.34	0.48
	0.89~0.96 "	0.19	0.30
	1.75~1.86 "	0.17	0.24
	4.75~5.06 "	0.08	0.11
肌焼系	1.00~1.02%Cr	0.15	0.17
ステンレス系	13Cr ステンレス鋼	0.06	0.13
	18-8 ステンレス鋼	0.014	0.17

実験温度附近のPbの比重は実測されていないが、これがかなり大きいことは常温の比重や、溶鉄が溶融鉛に浮ぶことおよび、攪拌しても直ちに鉛が沈降することより推定される。Pbの蒸気圧は実験温度附近ではかなり大きいからFe浴に溶解したPbは絶えず蒸発し去って

第4表 Fe, Pbの蒸気圧の温度変化(mmHg)

C°	1450	1500	1550	1600	1650	1700
Fe	—	—	0.0208	0.0393	0.0707	0.1245
Pb	123.7	177.8	244.4	328.0	452.2	594.6

第5表 Fe, Pbの性質⁸⁾

	Fe	Pb
原子量	55.85	207.21
m. p.	1539±10	327.4±0.1
b. p.	2740	1740
比重(20°C)	7.87	11.34
蒸気圧 mmHg	$\log P = -\frac{19710}{T} + 13.27 - 1.27 \log T$ (1812~3000°K)	$\log P = -\frac{10130}{T} + 11.16 - 0.985 \log T$ (600~2030°K)

行くので、この実験は気相-鉄液相-鉛液相間の完全な平衡状態を観察しているものとはいえない。その点に関する詳細な考察は後の機会に譲る。

VII 結 論

1. 実用鋼に近い成分の鋼について、溶鋼中Pb含有量の時間的変化を測定し、これがPb添加後数分より30分まで一定値を示すことを確認した。これよりPbは溶Feに溶解するものと推察される。
2. 鋼浴中Pb溶解度は同一鋼種については温度の上昇と共に増加した。
3. 鋼浴中鉛溶解度には鋼種差が認められ、13Crステンレス鋼は低炭素鋼よりもPb溶解度

が小さいが、18—8 ステンレス鋼と低炭素鋼の間には大差は認められなかった。また低炭素鋼および高炭素鋼の Pb 溶解度に比して、中炭素鋼のそれは高目であるようだ。

文 献

- 1) Isaac, E., G. Tammann ;
Z. anorg. Chem. 55 (1907) p.58
 - 2) Hansen, M. ;
The Constitution of Binary Alloys
 - 3) Stevenson, P. A., J. Wulff ;
trans AIME, 221, (1961) p.271
 - 4) 荒本 et.al. ; 特許公報, 昭28—5156
 - 5) “ ; 鉄と鋼, 45, (1959) p.240
 - 6) Lord, A. E., L. Parlee ;
trans AIME, 218, (1960) p.644
 - 7) Miller, K. O., J. F. Elliott ;
trans AIME, 218, (1960) p.900
 - 8) 日本金属学会編 ; 金属便覧
 - 9) 特許公報, 昭26—5007
 - 10) JIS : G1229 (1958)
 - 11) 本多, 足立 ; 電気製鋼, 30, (1959) p.482
 - 12) “ ; 鉄と鋼, 45, (1959) p.1065
 - 13) 三本木, 大谷 ; 鉄と鋼, 47, (1961) p.841
 - 14) 学振製鋼19委6925, p.58
-
- (113頁より続く)
- All-Purpose Molybdenum Alloy?**
Electrical Properties Improved With Automated Heat Treat
The Iron Age Vol.190 No.24 (Dec.13,1962)
Continuous Casting's Big Test
by G. J. McManus
Compression Blocks Put Squeeze On Carburizing problems
Clad Strip Is Multitempered
The Refractories J. 40/-Overseas(Oct.1962)
The Refractories association of Great Britain : Whither Now? With Steelplant Refractories
by A. I. Aitken
Computed System to Control World's Largest Basic Oxygen Steel Furnaces
Welding J. Vol.41 No.11 (Nov.1962)
Weldability of 18% Nickel Steel
by C. E. Witherell, et. al.
Diffusion Bonding Tungsten by M. J. Albom
Studies of Welding Procedures
by W. J. Hall, et. al.
Relation of Crack Toughness Measurements to Practical Applications by G. R. Irwin
Welding J. Vol.41 No.12 (Dec.1962)
Brazing Beryllium for Aerospace Applications
by C. L. Cline, et. al.
Crack-Resistant Weld Overlays for Reclaiming Pulp Digesters by P. E. LeGrand, et. al.
- Electroslag Welding of Very Thick Material**
by B. E. Paton
Control of Fissuring in Inconel by Regulating Process Variables by J. D. Carey, et. al.
Creep-Rupture Behavior of Type 316 Stainless Steel Weldments Prepared With and Without Restraint by G. H. Rowe, et. al.
Transient Temperature Distribution During Friction Welding of Two Similar Materials in Tubular Form by C. J. Cheng
Wire & Wire Products Vol.37 No.10 (Oct. 1962)
Oxalate Coatings for Drawing Nickel-Chromium Alloys by Arther W. Dahl
The Production and Processing of Type 440C by Bonnett H. Beverly
Wire & Wire Products Vol.37 No.11 (Nov. 1962)
New Wire Drawing Coatings for Stainless Steels, Heat-Resisting Alloys and Electrical Resistance Alloys by L. Gray
Cold Heading Steels
by Lloyd C. Johnston, et. al.
What's New In Stainless and Alloy Steel Wire Rod Production in Japan by Kokichi Asada
Z. Metallkunde Band 53 Heft9 (Sept.1962)
Der Tieftemperatur-Martensit des β -Messings
■. Die fehlgeordnete Struktur der β'' -Phase
Von Günther Kunze
(142頁へ続く)