

(五) 12

# 鐵 と 鋼 第二十二年 第十號

昭和十一年十月二十五日發行

## 論 說

### 鐵の瓦斯吸収に於ける處女性に就て

(第3回工學大會講演)

岩 瀬 慶 三\*  
福 島 政 治\*  
三 井 三 郎\*

ON THE IRREVERSIBILITY OF GAS ABSORPTION FOUND IN VARIOUS KINDS OF IRONS.

*Keizo Iwasé, Masaji Fukushima and Saburô Mitui.*

**SYNOPSIS:**—On the Irreversibility of Gas Absorption found in various kinds of Irons. Gas absorption experiment has been carried out with various kinds of iron and its alloys to investigate the effect of impurity and heat treatment. The result of experiment show that virgin iron, when it contains no other metallic element, behaves toward gas reversibly, while impure iron behaves toward gas irreversibly. That is, pure iron absorbs the same quantity of gas whether it is once heated in the gas or not while impure iron absorbs the gas in less amount when it is once heated in the gas in comparison with the virgin iron.

#### I.

過去十數年間に於ける所謂物理冶金學の進歩は實に目覺しいものがある。之が鐵鋼界に爲した貢獻は何であるかと言ふに、要するに適當なる配合及熱處理によつて、幾多の優良な鋼の出現したることである。然るに此の方面よりする進歩發展は、今後益々大となると思はれるも、現今では研究の秩序がたつて了つたので、突發的な新發見のない限り、略々見透しがつく様である。従つて最近の鐵鋼界の注目は、その冶金本來の領域に、戻りつゝある様にも考へられる。鐵鋼の化學冶金は、實際作業に即した研究が困難な爲に、秩序も立つてゐず、従つて判らぬことが多い。例へば酸性平爐鋼と鹽基性平爐鋼、木炭銑と骸炭銑等の、永年解けない問題の如きである。

#### II.

茲に Virgin iron, Scrap iron などと言ふ言葉があ

る。(Alにも Virgin Al, Scrap Al の語がある)。鐵が Virgin であるとは何を指すか、之に就いて Wüst<sup>1)</sup>は、直接製鋼法即低温還元法で作つた鐵を原料とする鋼の性質は、屑鐵より作つた鋼に比し優れてゐる。高溫度に曝された事のない原料鐵の性質は、一度高溫度に曝された歴史を持つ鐵よりも、どことなく優れてゐると言はれてゐる、しかも化學分析の結果は兩者共に略々等しい<sup>2)</sup>、そこで此原因を Wüst は Jungfräulichkeit に歸した、譯して處女性と言ふ。そして高溫度に曝された鐵には FeO よりも低位の一種の Suboxide の如きものが含まれるが、處女鐵には之がないのであらうと言つた。Wüst はこの様に Suboxide を假定したが Rohland, Johannson<sup>3)</sup>は非科學的にも、この原因を神祕的なものとした。瑞典の鐵鋼界では神祕的な處女性に賛成者が多い様である。

<sup>1)</sup> St. u. Ei. 49 (1929), 1486.

<sup>2)</sup> 仔細に考へれば、略々等しいと一概に片付けることはどうかと思はれる。一元素に就て分析値の差僅かでも、數種の元素に對して斯様な差があれば、その總和は無視し得ない差となるかもしれない。

<sup>3)</sup> W. Rohland, St. u. Ei. 49 (1929), 1485.

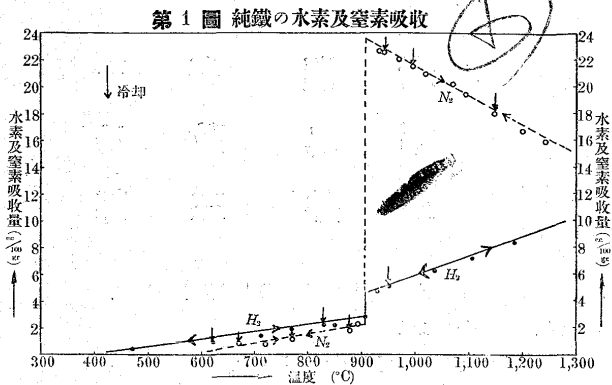
\* 東北帝國大學金屬材料研究所

13. 4.5 x 2.4 = 10.8

この鐵の處女性とは何であるか、換言すれば新しい鐵と古い鐵の差は何であるか。この差には、化學的、物理的に種々の事柄が含まれてゐると考へられるが、鐵が瓦斯を吸收する現象に於て、新しい鐵と古い鐵との差、純鐵と不純な鐵との差如何に就て、實驗の結果を茲に報告する。

III.

純鐵は水素を吸收し、その飽和吸收量は温度の上昇と共に増加し A<sub>2</sub> 點で不連続的に増加する。即第1圖<sup>1)</sup>の如し

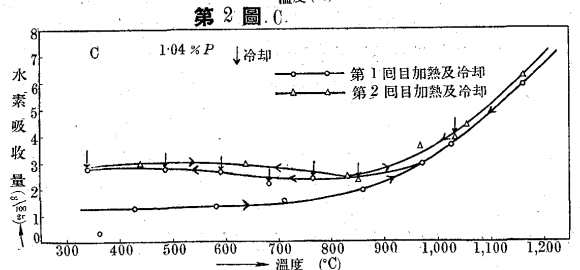
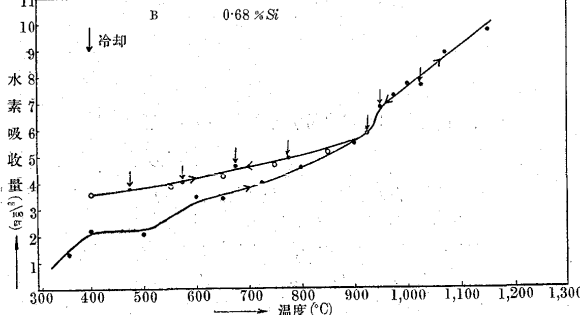
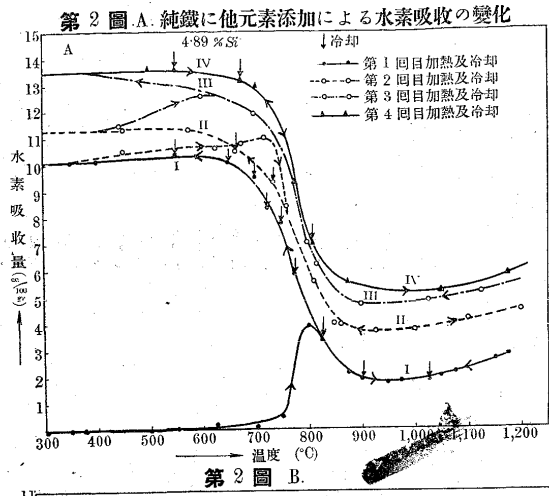


次に高温度で H<sub>2</sub> を飽和せしめておいて、之を冷却すれば殆ど瞬間的に H<sub>2</sub> を吐き出してさふ、即 Fe の H<sub>2</sub> 吸收は温度に對して可逆的である。温度を上げれば吸收し、下げれば放出する。新しい鐵と古い鐵即一度 H<sub>2</sub> を吸収しうる環境におかれた履歴を持つ鐵とで、第二回目の N<sub>2</sub> 吸收量は變らぬ。即處女性が失はれない。以上は -200 メツシの還元鐵<sup>2)</sup> 及び電解鐵<sup>3)</sup> に就ての實驗結果である。

N<sub>2</sub> に就ても -200 メツシの還元鐵では同様に可逆的であつて、(第1圖) 新しい純鐵も古い純鐵も N<sub>2</sub> 吸收量に差がない。

次に Fe に Si, P を少量加へた合金試料を -200 メツシの粉末とし、同様の實驗を行ふと、例へば第2圖<sup>4)</sup> に示す

如くなる。即ある温度から急に溶解度を増す、(この温度は合金の變態點ではない)。



1) 加熱の際一定温度で H<sub>2</sub> を吸收せしむるに、殆ど瞬間的に吸收し、飽和吸收量に達する時間は例へば 1,000°C では 5 分である。これを冷却すれば矢張り瞬間的に過剰の H<sub>2</sub> の大部分を吐出し、全部を吐き出すに例へば 800°C で 10 分である。

水素及窒素瓦斯壓は一氣壓の下、以下總て瓦斯壓は一氣壓下に於ける實驗である。これらの各種類似實驗の詳細は「金屬の研究」に發表の豫定。

2) 還元鐵、電解鐵何れも充分に還元したものをを用いた。福島、遠藤、金屬の研究 13 (1936), 44.

4) 第2圖の實驗方法は第1回加熱及冷却せしものを其の儘の状態にて 300°C 附近に 1 夜保持して後第2回の加熱及冷却實驗を行つたもの、以下同様 A の場合の 600°~800°C に於ける吸收及放出の速さは他の場合に比して遙かに遅い。

斯く飽和せしめたものを徐々に冷却しても純鐵の際と異なり吸收した H<sub>2</sub> を吐き出さない。そのみか反つて吸收量を増加する傾向を示し、之を再び加熱すれば更に吸收量を増加する。加熱及冷却を繰返すと吸收量が次第に増し遂に一定量となる (曲線 IV)。P の場合も之と同様の事柄が認められた (C 圖)。即これらの試料では H<sub>2</sub> の吸收は不可逆で、一度 H<sub>2</sub> を吸ふたものは、純鐵と異なり之を吐き出さない。即 Si, P を含む鐵では、一度 H<sub>2</sub> を吸ふ環境に置かれた歴史のある古い鐵と、未だ H<sub>2</sub> に觸れたことのない新しい鐵とでは、斯様な差がある。即 Si, P の如きものを含む不純な Fe は、上の様な環境におかれるとその處女性を失つてさふ<sup>1)</sup>。Sb, As, V, Ti<sup>2)</sup> の如きも同様

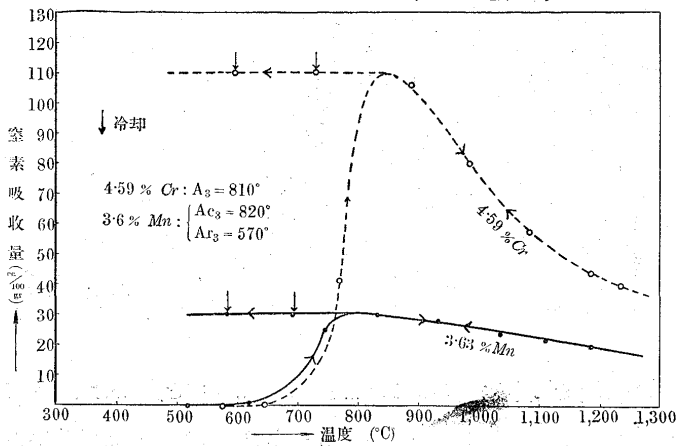
1) Si, P が合金してゐても、第2圖に示す如く、高温では可逆的である。  
2) 他の例の詳細は「金屬の研究」に發表の豫定。

$$4.7 \times 2.8 = 13.16$$

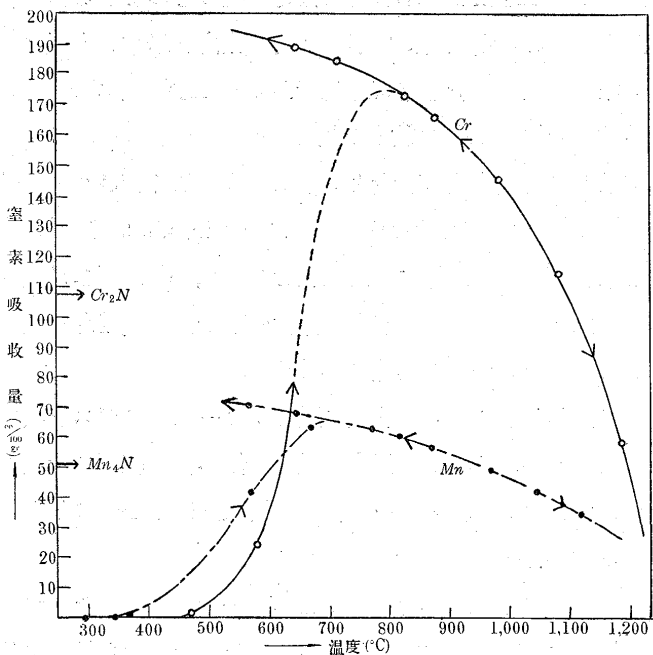
である。

合金の場合には  $H_2$  に限らず  $N_2$  に就ても同様のことがある。第3圖A) は之を示す。

第3圖 A Fe-Cr 及 Fe-Mn 合金の窒素吸收



第3圖 B 純 Cr 及 Mn の窒素吸收



1) 純 Mn (蒸餾) の  $N_2$  吸收は第3圖 B に示す如く加熱の際には 600~700°C にて飽和状態に達し更に加熱すれば吸収量は減少する、これを冷却する時は、第3圖 A 同様、吸収量は飽和吸収線の延長線と一致する。

Cr の  $N_2$  吸收は 700~800°C に於て飽和状態に達し、その他は Mn と同様である。次にこれ等の窒化物生成金属を鐵に合金せしめると、合金鐵の窒素吸收の開始温度は第3圖 A の如く純金属の場合より約 100°C 以上となつてゐるが、此の温度は Cr 及 Mn の添加量とは殆んど關係がない。兩曲線とも 800°C 以上のものは飽和吸収量を表すのであるが、それ以下なものは Fe-Si- $H_2$  に於ける加熱の際の如く飽和量ではない。時間と吸収量との曲線よりみれば飽和量の如くに見える吸収量であるが一度 800°C 以上に加熱してから冷却すると、圖の様に、更に吸収量が増加の傾向にある。但し此の場合矢張り吸収速度が著しく小なので、純 Mn 純 Cr の時の如くにその増加が明らかでない、併し吐出される速度が小であるのでないことは時間→吸収量曲線の傾向より知られた。即純 Mn 純 Cr 即第3圖 B と同傾向のものである。(冷却に當つて得た、此の温度以下の吸収量は各温度に於ける保持時間不充分(約 2~3h、尙圖中 900°C 附近では 10h、1200°C 以上では 2h 保持す) ため飽和量を表はさず、尙長時間保持すれば吸収量は増加すべきもの)

14

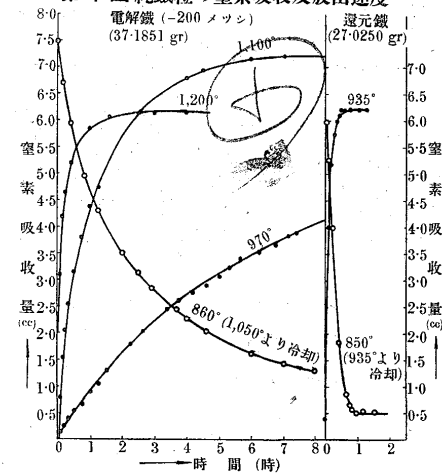
Cr, Mn も同様のことを示す合金元素である。(第3圖 B) 斯様に純鐵では  $H_2$ ,  $N_2$  吸收は可逆的であるにも拘らず、Fe が他の元素を含んでゐると  $H_2$ ,  $N_2$  吸收に對して不可逆性を示す場合がある。

而してこの不可逆性は溶解度の増加に基づくから、吐出させようと思つても出ないものである。然るにこの外に次に示す如く出るべきものが出にくい例が存在する。

IV.

高温で吸收せられた  $H_2$ ,  $N_2$  が低温で過飽和となり吐き出さるべきにも拘らず、出にくい場合がある。純 Fe に對する  $N_2$  の吸收は、前述第1圖に示す如く還元鐵ならば、冷却に際し可逆的であるが、同じ-200メツシでも、電解鐵では辛うじて可逆的である。冷却の際は長時間を要して徐々にその過飽和量が放出される。吸收にも時間を要す。(第4圖)。

第4圖 純鐵粒の窒素吸收及放出速度



れた  $N_2$  は、冷却中にも吐き出されずに過飽和で残る傾向がある。即  $N_2$  の時には本質的には可逆的のものであつて、放出に要する時間が長い過ぎぬが、實際的には不可

逆的である。一度  $N_2$  を吸ふた鐵は處女性を失ひ元の純鐵ではない。

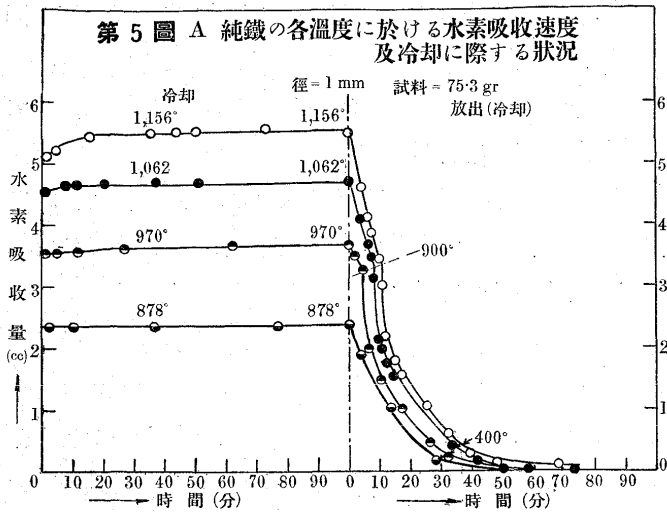
純鐵の  $H_2$  吸收も、試料の粒子が大となると同様にゆっくりなる。試料の長さを 40mm、直径を 1~21mm の範圍に變へて同様の實驗をすると、飽和吸収量は 800°C 附近以上では-200メツシの粉の時と同様になる。第5圖 A, B の吸收曲線の示す如く多少飽和に要する時間は直径の大なる程大 1mm は瞬間的に飽和し 16mm は約 1h で飽和に達する。

800°C 邊より低温となると吸収速度が著しく小さい、斯

1) 放出の際の時間には 860° 及 850°C 共に其の温度に達する迄の冷却時間をも加へて表してある、然し此の冷却時間は僅かに 10 分、(1,050°~860°C)、5 分 (935°~850°C) のものである。

5.7 x 2.1 = 11.97

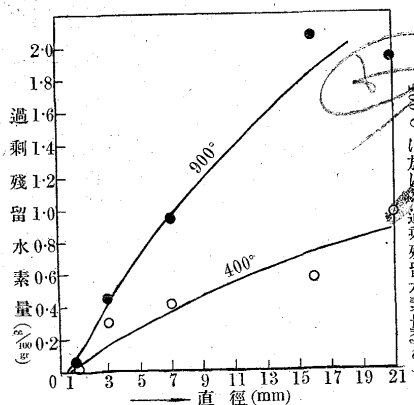
115



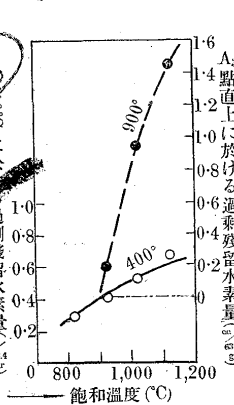
して  $H_2$  に飽和せるものを急に冷却すると第5圖 A, B の放出曲線の如くなる。圖は2種の直径のものを種々の温度より  $400^\circ C$  迄急冷せる場合で、含有せる瓦斯量が縦軸横軸には温度をとることが実験上出来なかつたから時間(冷却の爲加熱電流を急減した時よりの経過時間)をとつた。

この圖の結果は要するに圖の C, D に示す如く  $\gamma Fe$  の範圍に於て直径の大となる程、急冷の場合冷却しても  $H_2$

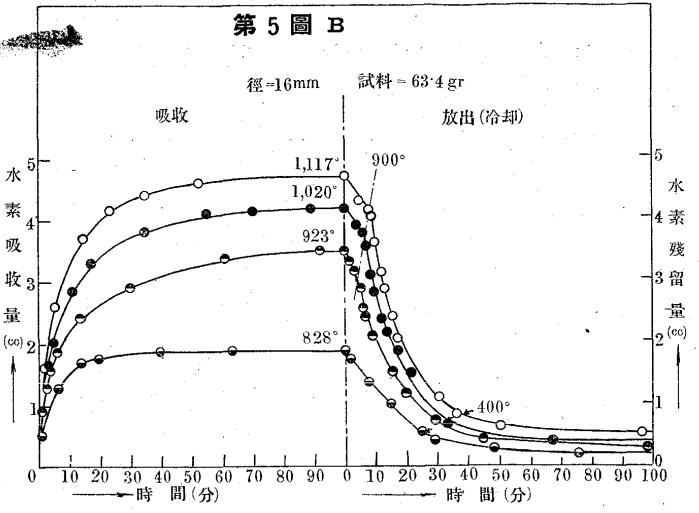
**第5圖 C**  
各径の大きさの試料を  $1,200^\circ C$  に飽和吸収せしものを爐中冷却せし場合  $A_3$  點直上、及  $400^\circ$  に於ける過剩残留量を示す。



**第5圖 D**  
径 16mm のものを各温度にて飽和吸収せし後、爐中冷却せし場合  $A_3$  點直上、及  $400^\circ$  に於ける過剩残留量を示す。



を放出することが少ない。又高温より冷却すればその冷却の出発點に於ける  $H_2$  含有量が多いから同じ直径でもより低温より冷却せるものに比し残存量が多い、 $\gamma Fe$  に就ては以上の如くである。然るに  $A_3$  變態を起さしめて  $400^\circ C$  迄下げると残存量は反つて減る、即  $\gamma$  状態で残存しておつた過剩の  $H_2$  も  $\gamma-\alpha$  の  $A_3$  變態による  $H_2$  飽和量の差も  $A_3$  變態の際の再結晶に際して放出される。唯直径が大である程時間が長くかかるだけである。 $\alpha$  状態の低温では中々過剩の  $H_2$  は径が大となると逃げ切らない。即過飽和



の状態で鐵中に残る。(16mm,  $1,000^\circ C$  で飽和せしめて急冷し  $400^\circ C$ , 24h 保つても殆んど  $\alpha$  の  $H_2$  は出ない)。即  $Fe$  の  $H_2$  吸収は本質的には可逆的のものであるが直径が大となると實際的には不可逆的の傾向を示す、高温に長く保てば直径大でも略可逆的であり又  $A_3$  變態に際して可逆的に過飽和  $H_2$  の放出が起る。

以上の實驗範圍の事實よりして、次の如く言ひうる。純鐵は  $N_2, H_2$  を吸収しうる環境に一度おかれれば  $H_2, N_2$  を吸収し、之を冷却すれば吸収せる  $H_2, N_2$  は再び放出される傾向に在るから、適當の條件の下では  $H_2, N_2$  を吸収したことの無い元の状態に戻しうる。

條件が悪ければ元の状態に戻らずに一部分のガスを吸収したまゝとなる。この傾向は温度の低い程、直径の大なる程、又急冷する程甚しい。従つて實際的には  $N_2$  の如きは不可逆と言へる。

又  $Fe$  に不純物が合金してゐると一度  $H_2, N_2$  を吸つたが最後之を吐き出すことがない。又その吸収量も純鐵に比し大である。

即新しい純鐵と古い純鐵、純鐵と不純な鐵とでは瓦斯吸収が斯様に相違がある。一度瓦斯を吸つた鐵はもう元の清淨無垢な鐵ではないことが多い。(瓦斯吸収の見地では)

V.

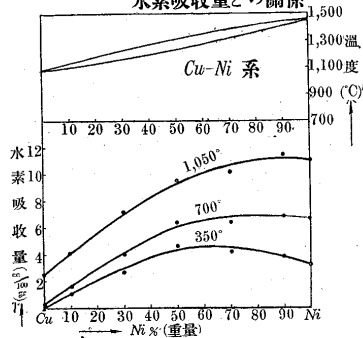
これらの分量の  $N_2, H_2$  が鐵の性質に如何に影響するかは不明であり、著者等は目下の處實驗する考へはないが、前に述べた如く鐵が高温に曝されると、その性質がごとく悪化する。低温還元の鐵に Virginitiy があるとか言はれてゐることが果して然らば、少くとも瓦斯吸収現象に對し、以上の實驗範圍に於ても、鐵の處女性を認めうる。

5.3 x 16 = 84.8

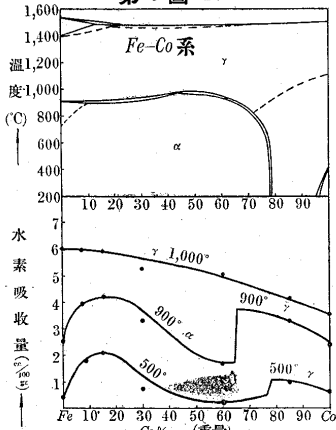
⑤ / 6

以上の實驗事實の内本質的な不可逆性は要するに金屬と

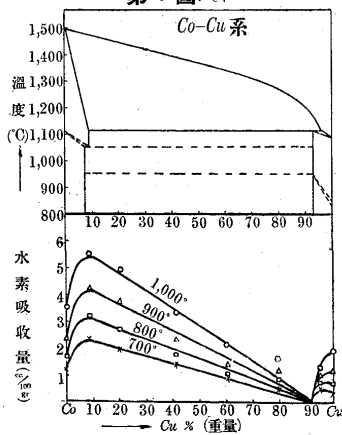
第6圖.A. 二元合金の配合と水素吸收量との關係



第6圖.B.



第6圖.C.



瓦斯との親和力の問題で、之をおしひろげて考へると、普通に鐵中の  $O_2$  を除く爲に用ひられる脱酸劑は  $O_2$  以外に  $N_2$  に対しても純  $Fe$  よりも親和力の強いものであるから  $Fe$  に化合せる  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  をとり去るには役に立つも之が鐵と合金してゐることは、その後におけるこれらの瓦斯の吸收の原因となり易い。従つてこの見地のみよりすれば、脱酸劑に用ひる金屬としては  $Fe$  中の  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  を除去する働きを有し且  $Fe$  中に合金元素として残留せないものが望ましい。

鐵鋼に対する瓦斯の影響としては、今日方々で行はれてゐ

る如く、先づその中に入つてゐる瓦斯量を測定することが第一である。それが判り且それが有害なものであることが突き止められれば、次には之を吸收せしめない方法を講ぜねばならぬ、それには高温度に於ける鐵鋼の周圍から有害な瓦斯、又は之を生ずる可能のあるものを、のぞくことが必要であると同時に、鐵鋼それ自體の瓦斯に対する舉動を知つて適當な對應策を講ずる必要がある。

以上の實驗は斯様な目的の下に行つたもので、今も尙續行中である。實驗裝置は、水晶硝子製の三重の反應室に微量の  $O_2$  をも充分に除去せる試料を 30~100 gr を入れ、各温度に於て一定壓の瓦斯と接觸せしめて、時間を與へて飽和吸收量を容積の減少より測定し、測定値に對し各種の補正をなし  $\pm 0.02 cc$  の精密度で測定した。

## VI.

合金の配合と吸收量との關係は第6圖(A, B, C)に示す如く、全率固溶體では純成分の吸收量に對して、合金の吸收曲線は、平滑な曲線、極大點を有する曲線又は極小點を有する曲線になる。變態があれば不連続的となる、可逆の温度範圍ではこうなる。これが低温では不可逆で、純成分の吸收量とは著しく異なる。(第6圖は不純物による不可逆現象に關聯して一般に合金とその成分との瓦斯吸收量の關係を参考の爲に示す)。