

541.123, 28: 669, 784: 669, 782: 669, 779: 669, 24

(102) 溶融鉄の水素溶解度におよぼす炭素, 珪素, 磷およびニッケルの影響について

63292

(溶融鉄合金の水素吸収に関する研究—I)

東北大学工学部

野崎 洋彦・工博○萬谷 志郎  
 工博 不破 祐・工博 的場 幸雄  
 日立製作所日立研究所 工博 小野 健二

Effect of Carbon, Silicon, Phosphorus and Nickel on the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron.

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

Hirohiko NOZAKI, Dr. Shiro BANYA,  
 Dr. Tasuku FUWA, Dr. Sachio MATOBA  
 and Dr. Kengi ONO.

I. 緒 言

鉄鋼中には、その製錬法により 2~10 ppm 程度の水素が含まれている。これらの溶解水素は気泡、鑄巣の発生、白点、毛割れなどの原因となることが知られており、従つて溶解製錬過程において、でき得る限り水素含有量を低減せしめようとする、多くの試みがなされてきた。併しこれらの関係を解析する上に重要な基礎資料となる溶融鉄および鉄合金中の水素の挙動に就いては、A. SIEVERTS の研究<sup>1)</sup>を始め、最近 2, 3 の測定<sup>2)~5)</sup>が行なわれたのみで、まだ充分なものはない状態である。

本研究は A. SIEVERTS の測定法を改良した方法により、水素ガス一気圧下における数種の溶融鉄合金の水素溶解度を測定し、溶鉄の水素溶解度におよぼす合金元素の影響を求めようとするものであり、今回はその第 1 報として、純鉄、純ニッケル、および純鉄えの炭素、珪素、磷、ニッケル添加の影響について報告する。

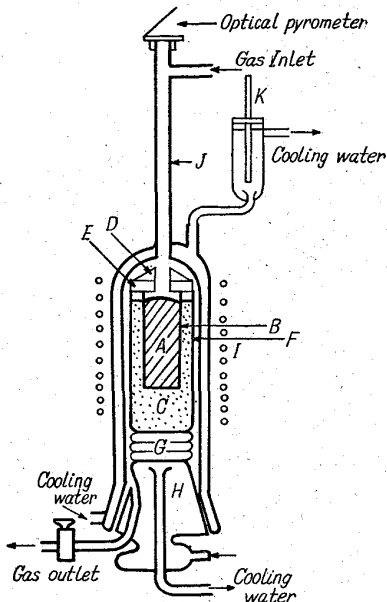
II. 実験方法

1. 実験装置: ~実験装置は、反応管、ガス量測定装置、ガス洗浄装置および真空装置よりなるが、主要部分である反応管の概略を示せば Fig. 1 の如くである。反応管は外径 52mm φ の透明石英製で、炉内容積 (hot volume) を小さくするため、上部を細く絞り、試料を入れた坩堝は、更に透明石英製保護坩堝に入れ、その間を図に示す如く、マグネシア粒 (20~30 mesh)、アルミナ製およびベリリア製円板などを用いて充填する。反応管は水冷式 2 重壁になつており、冷却水出口の水温を 35±1°C になるように水量を調節する。これにより測定値の再現性は著しく改善され、実験誤差は ±1cc/100g 程度に抑えることが可能となつた。溶解用炉は 8 kVA 真空管式高周波炉を使用し、温度測定は上部小孔より光高温計により行なう。本装置による炉内容積は室温にて 80~85cc、実験温度において 50~55cc であつた。

2. 使用材料: ~実験温度における炉内容積測定の不活性ガスとしては、熱伝導度が H<sub>2</sub> ガスに近い He ガスを用いた。溶解試料は電解鉄に合金元素を

配合し、水素気流中で 2~4h 溶解して、試料中酸素を充分除去した試料。約 50g を使用した。坩堝は内径 16mm φ、高さ 50mm で、市販の BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および実験室で作成した MgO, CaO 坩堝を使用して見たが CaO 坩堝が最も安定した結果が得られたのでこれを使用した。

3. 実験操作: ~前述試料約 50g を Fig. 1 の如く装置し 1~2h 水素ガス溶解を行なう。この間 2~3 回真空に引いて反応管内を充分洗浄する。次いでガスが出なくなるまで 15~20mn 間真空に引いて後、He ガスを導入して各実験温度における炉内容積を測定する。次に再び真空に引いて後、水素ガスを導入し、水素ガス導入量と前記炉内容積 (He ガス導入量) の差より水素吸収量を求める。反応管にガスを導入した場合、10~15mn 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、30~40mn 毎に 50°C づつ温度を上げ、各温度にお



- A: Liquid iron
- B: Lime crucible
- C: Magnesia powder (20~30 mesh)
- D: Alumdum ring
- E: Berylia ring
- F: Silica thimble
- G: Alumdum plate
- H: Cup
- I: Furnace coil
- J: Silica tube
- K: Thermometer

Fig. 1. Cross Section of Furnace Assembly.

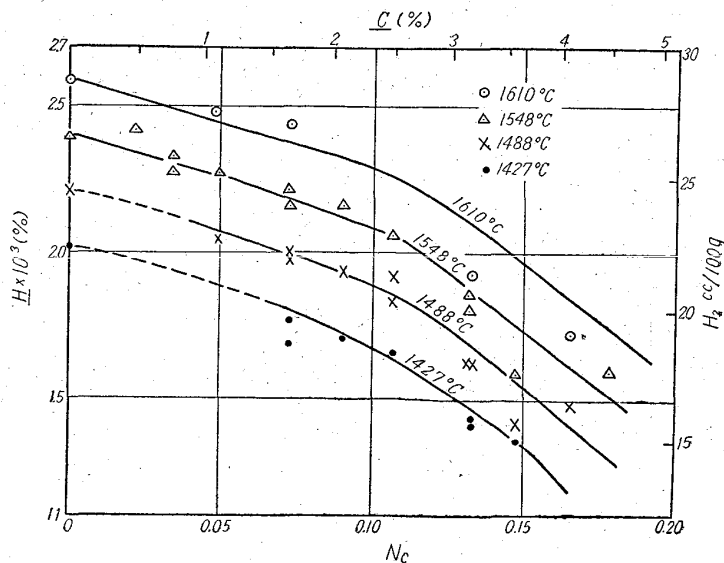


Fig. 2. Solubility of hydrogen in liquid iron-carbon alloys.

ける吸収量を測定後、再び最低温度に下げて測定値の確認を行なう。大部分の測定では両者の値はよく一致するが、±0.5cc 以上の差があつた場合は、炉内で副次反応がおきたものとして再実験を行なつた。

III. 実験結果および考察

以上の方法により 1430°C ~ 1670°C の温度範囲で、広い濃度範囲について、水素ガス一気圧下における溶融鉄合金の水素溶解度を測定した。水化物の生成しない範囲における鉄合金の水素溶解の反応式、平衡恒数は次の如くであり、また純鉄については SIEVERTS の法則が成立する故、鉄中水素の活量係数におよぼすし成分の影

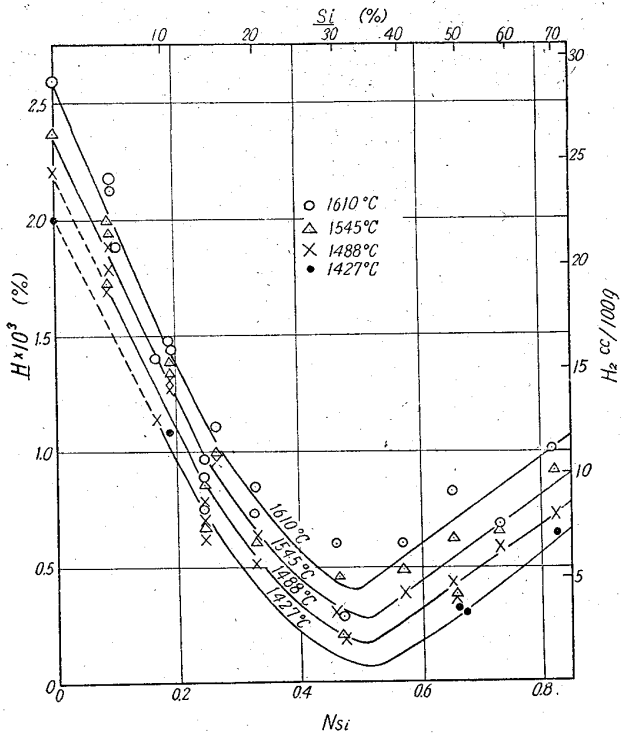


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-silicon alloys.

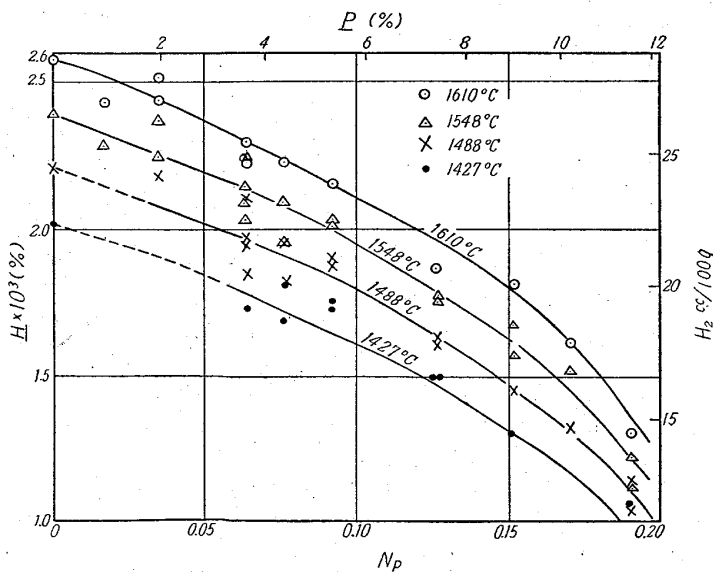


Fig. 4. Solubility of hydrogen in liquid iron-phosphorus alloys.

響  $f_H^{(i)}$  は次の如く求められる。

$$1/2H_2(g) = \bar{H}(\text{in iron alloy}) \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{Fe} = a_H / \sqrt{p_{H_2}} = \%H / \sqrt{p_{H_2}} \text{ (真の平衡恒数)} \dots\dots\dots (2)$$

$$K'_{Fe-x} = \%H' / \sqrt{p_{H_2}} \text{ (合金系の見掛上の平衡恒数)} \dots\dots\dots (3)$$

$$\log f_H^{(i)} = \log K_{Fe} - \log K'_{Fe-x} = \log [\%H] - \log [\%H'] \dots\dots\dots (4)$$

1. 溶融鉄の水素溶解度

$$\log K_{Fe} (= \%H / \sqrt{p_{H_2}}) = -1,900/T - 1.577 \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta F_{Fe}^{\circ} = 8,690 + 7.21T \dots\dots\dots (5a)$$

2. 溶融鉄-炭素系合金の水素溶解度

炭素濃度 4.2% までの測定結果は Fig. 2 に示す如くで、水素溶解度は約 2% C (0.1N\_C) まで直線的に減少しその後更に大きく変化する。この直線範囲より相互作用係数として次式を得た。

$$\partial \log f_H^{(C)} / \partial N_C = 8,910/T - 4.38 \dots\dots N_C < 0.1 \dots\dots\dots (6)$$

$$\partial \log f_H^{(C)} / \partial \%C = 414/T - 0.204 \dots\dots \%C < 2\% \dots\dots\dots (6a)$$

すなわち 1610°C にて  $e_H^{(C)} = 0.0164$ , 1548°C にて

$e_H^{(C)} = 0.0239$  である。

3. 溶融鉄-珪素系合金の水素溶解度

珪素量 72.8% (0.83N\_Si) までの測定結果を示せば Fig. 3 の如くで、H. LIANG, M. B. BEVER & C. F. FLOE<sup>3)</sup> が指摘している如く、本系における水素溶解度は 0.5N\_Si (組成は FeSi に相当する) に最小値を持つ特異な曲線を示す。また相互作用係数の温度係数は小さく、1427°C ~ 1610°C の温度範囲で次式を得た。

$$\partial \log f_H^{(Si)} / \partial N_{Si} = 1.56 \dots\dots N_{Si} < 0.4 \dots\dots\dots (7)$$

$$\partial \log f_H^{(Si)} / \partial \%Si = 0.031 \dots\dots \%Si < 25\% \dots\dots\dots (7a)$$

4. 溶融鉄-磷系合金の水素溶解度

磷濃度 11.5% (0.19N\_P) までの測定結果を Fig. 4 に示す。本系の水素溶解度は 6% P (0.1N\_P) までほぼ直線的に減少し、その後更に大きく減少する。また相互作用係数の温度係数は小さく 1427°C ~ 1610°C の範囲で次式を得た。

$$\partial \log f_H^{(P)} / \partial N_P = 0.81 \dots\dots N_P < 0.1 \dots\dots\dots (8)$$

$$\partial \log f_H^{(P)} / \partial \%P = 0.015 \dots\dots \%P < 6\% \dots\dots\dots (8a)$$

5. 溶融純ニッケルの水素溶解度

$$\log K_{Ni} (= \%H / \sqrt{p_{H_2}}) = -939/T - 1.869 \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta F_{Ni}^{\circ} = 4,300 + 8.55T \dots\dots\dots (9a)$$

6. 溶融鉄-ニッケル系合金の水素溶解度

鉄-ニッケル系合金の水素溶解度を示せば Fig. 5 の如くで、ニッケル濃度 50~60% まで単調に増加し、その後は幾分増加の割合が大きくなる。本系における測定は安定した結果が得られ、再現性もよ

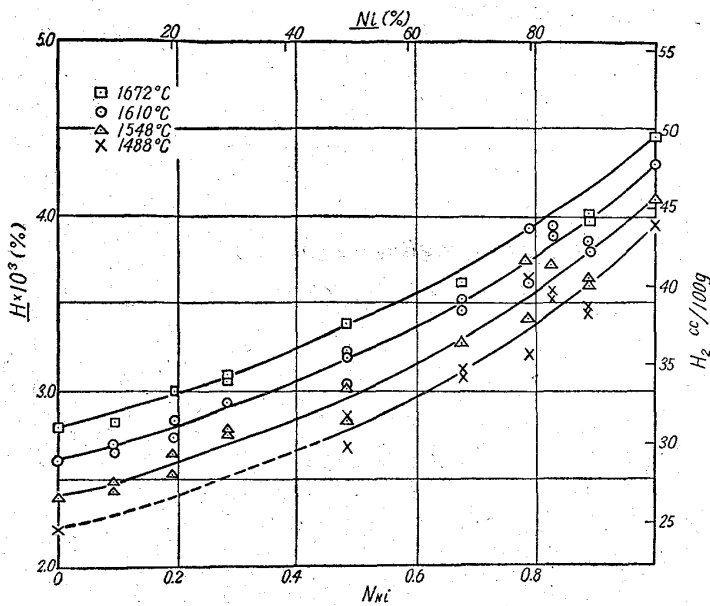


Fig. 5. Solubility of hydrogen in liquid iron-nickel alloys.

く、その相互作用係数は次の如く得られた。

$$\frac{\partial \log f_H^{(Ni)}}{\partial N_{Ni}} = -1,100/T + 0.420 \dots \dots \dots (10)$$

$N_{Ni} < 0.5$

$$\frac{\partial \log f_H^{(Ni)}}{\partial \%Ni} = -104/T + 0.0040 \dots \dots \dots (10a)$$

$\%Ni < 50\%$

すなわち 1610°C にて  $e_H^{(Ni)} = -0.00154$ , 1548°C にて  $e_H^{(Ni)} = -0.00173$  である。

文 献

- 1) A. SIEVERTS, G. ZOPF & H. MORITZ: Z. Pys. Chem., 183 (1938), p. 19
- 2) 前川, 中川: 日本金属会誌, 25 (1961), p. 573, p. 577
- 3) H. LIANG, M. B. BEVER & C. F. FLOE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1946), p. 395
- 4) T. BUSH & R. A. DODD: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 488
- 5) 的場, 郡司: 学振19委, 6221 (1961)

669,15126,787-194:620,192  
145:669,046.55:669.26

(103) 酸化物系介在物におよぼす Cr 添加の影響について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究-I)

大阪大学工学部

63293

工博 足立 彰・○岩本 信也

Influence of Chromium Addition on the Oxide Inclusions. 1452~1454

(Fundamental studies on the nonmetallic inclusions in steels of the Fe-Cr-O system-I)

Dr. Akira ADACHI and Nobuya IWAMOTO.

I. 緒 言

添加元素としての Cr の役割は、非常に重要であるが、それを添加した時、溶鉄中の酸素とどのような反応生成物を形成するかを知ることは、Cr の溶鉄中での挙動を解明する手がかりを与えるに違いない。

Fe-Cr-O 系に関しては、既に HILTY & et al<sup>1)</sup>, KOCH & et al.<sup>2)</sup>, 瀬川・渡辺<sup>3)</sup>らによつて研究され、発表もされたが、私共でもこれに関して、2, 3 の興味ある事象を得ることができたので、本大会に発表することにした。

今回は、添加 Cr% が、生成非金属介在物の組成並びに形状に対して、いかなる影響を与えるかを報告するに留めた。

II. 実験方法

高周波炉を用いて、10mm ないし  $4 \times 10^{-4}$  mmHg の条件下で、電解鉄約 700g を市販のマグネシア・ルッポで溶解した。その後で内径 6mm の石英管の先端に穴をあけたものを溶湯中に挿入して、試験開始時の酸素含有量決定の試料とした。次に Cr が 3, 5, 8, 13, 18% となるように、Fe-Cr を投入した。その後、再び上記石英管を挿入し、Fe-Cr 投入後の各試料の酸素含有量決定の試料とした。溶解温度は、PtRh 20%-PtRh 5% 熱電対を挿入測定を行なつた。本研究では、溶製温度が非金属介在物にいかなる影響を与えるかを知るため、1600°C, 1650°C の 2 系列の溶解を実施した。鑄込前に、1580°C に保持した後、肉厚 4mm, 15mm φ の水冷銅金型に鑄せしめ、各試片から反射顕微鏡観察用、化学分析用、電解抽出試験用に、上下両端から二ヶ宛採取した。

III. 実験結果

本研究に使用した電解鉄の酸素含有量並びに化学分析値を Table 1 に、また Fe-Cr の化学分析値を Table 2 に示している。

Taylor Sample から真空溶融法にて決定した酸素含有量を Table 3 に示しているが、採取試片のブローホールのために、かなりその値にばらつきがある。酸素含有量の高いのはルッポが原因と考えられる。

各試片の反射顕微鏡による観察では

1) chromite の形状は、10mmHg の条件下で溶解した場合、顕著な chromite 特有の角型を示すに反して  $4 \times 10^{-4}$  mmHg 溶解のものについては、殆んど角型を示しているのは見えず丸型になっている。

Table 1. Chemical analysis of electrolytic iron (%)

C	Si	Mn	P	S	[O]
0.008~ 0.009	0.006	0.01~ 0.02	0.004	0.013	0.0112

Table 2. Chemical analysis of used Fe-Cr (%)

C	Si	Cr	P	S
0.020	0.230	62.00	0.02	0.006