

## (68) 溶融鉄の水素溶解度におよぼす コバルト、クロム、モリブデン およびタングステンの影響につ いて

(溶融鉄合金の水素吸収に関する研究-Ⅱ)

東北大学工学部

野崎 洋彦・工博○萬谷 志郎

工博 不破 祐

日立製作所, 日立研究所 工博 小野 健二

### Effect of Cobalt, Chromium, Molybdenum and Tungsten on the Solubility of Hydro- gen in Liquid Iron.

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

Hirohiko NOZAKI, Dr. Shiro BAN-YA,  
Dr. Tasuku FUWA and Dr. Kenji ONO

#### I. 緒 言

製鋼過程において溶鋼中に溶解した水素は、その鋼材の性質にいろいろの有害な影響をあたえるため、水素量を低減せしめようとする多くの努力が払われている。しかしこれらの関係を解明する基礎資料となる溶融鉄合金中の水素の挙動に関しては十分な研究がなく、また最近二、三<sup>2-4)</sup>の報告が提出されているが、その結果は必ずしも十分な一致をみていない。

著者らは最近第1報<sup>1)</sup>において、sievertsの測定法を改良した水冷式二重反応管を用いて、水素1気圧下における純鉄および二、三の鉄合金について、その溶融状態における水素溶解度を測定し、ほぼ±1cc/100gの再現性にて測定し得たことを報告したが、その後引き続き測定を行なった純コバルト、鉄-コバルト、鉄-クロム、鉄-モリブデンおよび鉄-タングステン系溶融合金の結果について報告する。

#### II. 実 験 方 法

実験装置および方法は前回報告<sup>1)</sup>にて詳細に述べたゆえ、その概略を記する。

1 実験装置: 実験装置は反応管、ガス量測定装置、ガス精製装置および真空排気装置よりなる。反応管は外径52mmφの透明石英製で水冷式二重壁になつており、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。試料を入れた坩堝は、さらに石英製保護坩堝に入れ、その間は溶化マグネシア粒(20~30 Mesh)アルミナ製円板、ベソソア製円板などを用いて充填し、反応管内定容積(hot volume)を小さくする。溶解用炉は8kVA真空管式高周波炉を使用し、温度測定は反応管上部小孔より光高温計により行なう。本装置における反応管内容積は、室温にて80~85cc、実験温度1450~1650°Cの範囲で50~55ccである。

2 使用材料: 水素は電解水素を、またhot volume測定用不活性ガスとしてはヘリウムを各々十分精製して使用する。

坩堝は内径16mmφ高さ50mmであり、実験室にて作成したライム坩堝を用いた。

溶解試料として、母鉄には電解鉄をあらかじめ真空溶

解鑄造し、15mmφに鍛造した丸棒を合金元素は市販の純金属(Co>99.8%, Cr>99.3%, Mo>99.8%, W>99.7)を使用した。これらの添加元素は適宜電解鉄に配合し、水素気流中で2~4時間溶解して、試料中酸素を十分除去したもの約50gを1回の溶解試料とした。

3 実験操作: 前述試料約50gを反応管内に装入し、約1~2hr間水素溶解を行なう。次でガスがでなくなるまで15~20min間真空に排気し(反応管内最終真空度10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>mmHg)て後、Heを導入して各実験温度における反応管内容積(hot volume)を測定する。次にHeを排気後再び水素を導入し、水素導入量と前記He導入量(hot volume)の差より水素吸収量を求める。反応管内にガスを導入した場合10~15min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30~40minごとに50°Cづつ温度を上げ、各温度にお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これを除き、再実験を行つた。

#### III. 実験結果および考察

以上の方法により1550~1670°Cの温度範囲で、合金成分については可能な限り広い濃度範囲について、水素-気圧下における水素溶解度を測定したが、その測定値の再現性は前回報告に述べたごとく±1cc/100gであつた。

水素が溶融金属中に水化物を生成せず単純溶解する場合の反応式および平衡恒数は次式のごとくであり、また純鉄についてはsievertsの法則が成立するゆえ、溶融合金中水素の活量係数におよぼす添加元素えの影響 $f_H^{(i)}$ は次のごとく求められる。

$$1/2H_2(g) = H(\text{in liquid metal}) \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{Fe} = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \quad (\text{純鉄の水素溶解度}) \dots\dots\dots (2)$$

$$K'_{Fe-x} = [\%H'] / \sqrt{P_{H_2}} \quad (\text{合金系の水素溶解度}) \dots\dots\dots (3)$$

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

##### ① 溶融純コバルトの水素溶解度

(溶融純コバルトの水素溶解度測定結果を示せば Fig. 1のごとくであり、著等らの結果は次式にて示される)

$$\log K_{Co} (= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}) = -1940/T - 1.639 \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta F_{Co}^{\circ} = 8.890 + 7.50T \quad (5a)$$

##### ② 溶融鉄-コバルト系合金の水素溶解度

鉄-コバルト系合金の水素溶解度を示めせば Fig. 2のごとくで、コバルト添加により水素溶解度は減少する傾向を示すが、50%コバルトまではその影響は極めて小さく、その後幾分大きく変化する。T. Busch & R. A. Donn<sup>5)</sup>によれば、本系の水素溶解度は0.5N<sub>Co</sub>にて最小値を示すとしているが、著者らの測定ではそのような現象は見出されなかつた。また純鉄側を基準にしてその相互作用係数を求めれば、1550~1670°Cの範囲で次式が得られた。

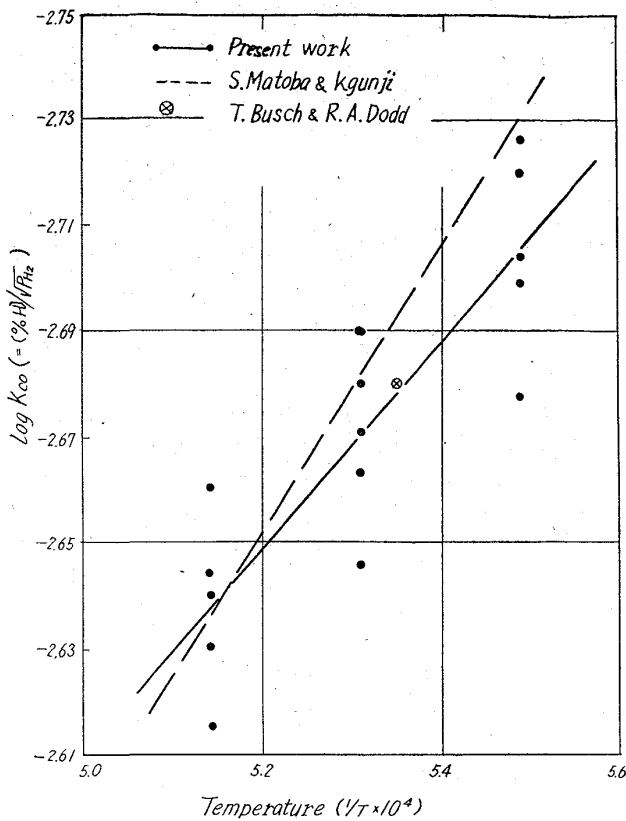


Fig. 1. Effect of temperature on  $\log K_{Co}$   
( $= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}$ )

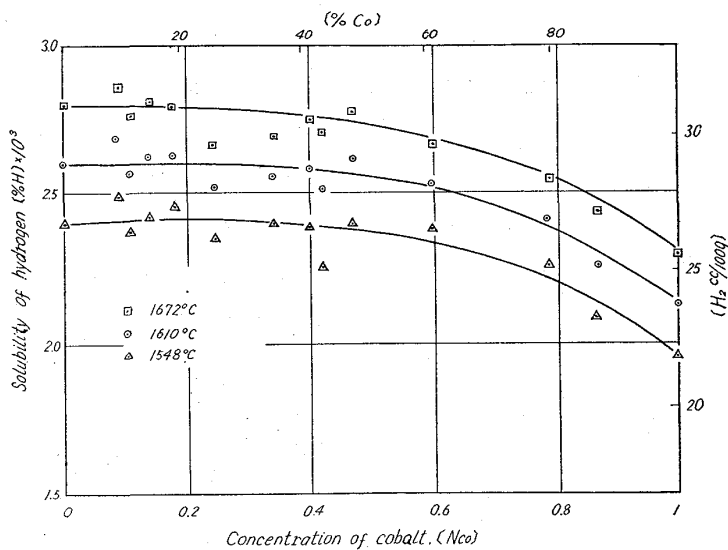


Fig. 2. Solubility of hydrogen in liquid iron-cobalt alloys.

$$\partial \log f_H^{(Co)} / \partial N_{Co} = 0.017 < 0.5 N_{Co} \dots \dots \dots (6)$$

$$e_H^{(Co)} = \partial \log f_H^{(Co)} / \partial [\%Co] = 0.00016 < 50\%Co \dots \dots \dots (6a)$$

相互作用助係数  $e_H^{(Co)}$  を他の測定者と比較すれば前川, 中川<sup>2)</sup> 0.005, T. Busch & R. A. Dodd<sup>5)</sup> 0.0042, M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT<sup>4)</sup> 0.0018 的場, 郡司<sup>3)</sup>

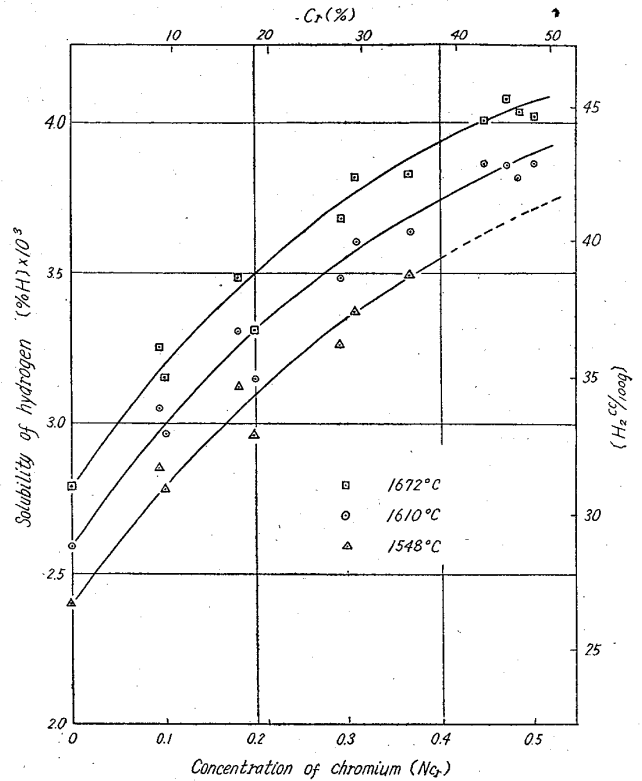


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-chromium alloys.

はほとんど零としている。

③ 溶融鉄-クロム系合金の水素溶解度

鉄-クロム系合金の水素溶解度は Fig. 3 に示すごとく 20% クロムまではほぼ直線的に増加し, その後増加の割合は次第に少なくなる傾向を示す。本系においては測定中金属蒸発が激しく, その多いものは 3~4 g に達し, 測定値の再現性も悪く, 他の系と同一精度の測定とはいいい難いが, Fig. 3 の直線部分により相互作用助係数を求めれば, 次式のごとくである。

$$\partial \log f_H^{(Cr)} / \partial N_{Cr} = -0.52 \dots \dots < 0.2 N_{Cr} \dots \dots \dots (7)$$

$$e_H^{(Cr)} = \partial \log f_H^{(Cr)} / \partial [\%Cr] = -0.0056 \dots \dots < 20\%Cr \dots \dots \dots (7a)$$

なお上記の値として前川, 中川<sup>2)</sup>  $e_H^{(Cr)}$  = -0.031, M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT<sup>4)</sup> -0.0022 などが提出されている。

④ 溶融鉄-モリブデン系合金の水素溶解度

鉄-モリブデン系合金の水素溶解度測定結果を Fig. 4 に示す。すなわち本系の水素溶解度は測定範囲  $N_{Mo} = 0.30$  (Mo=43%) まで, ほぼ単調な直線関係で減少する。またこの系に関する測定は比較的再現性もよく安定した値が得られた。

これらの結果より相互作用助係数を求めれば, その温度の影響は小さく次のごとくである。

$$\partial \log f_H^{(Mo)} / \partial N_{Mo} = 0.241 \dots \dots < 0.3 N_{Mo} \dots \dots \dots (8)$$

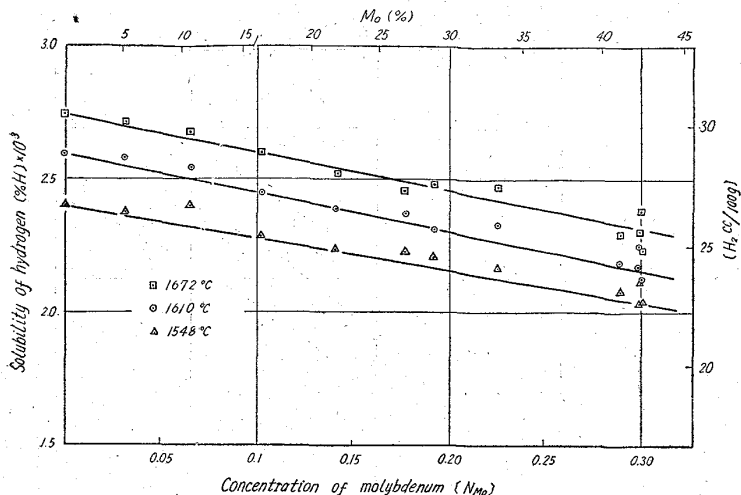


Fig. 4. Solubility of hydrogen in liquid Iron-molybdenum alloys.

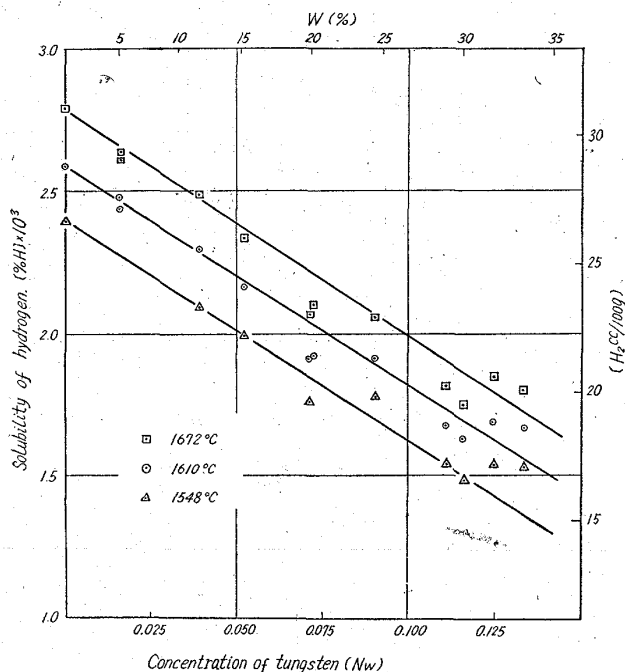


Fig. 5. Solubility of hydrogen in liquid Iron-Tungsten Alloys.

$$e_H^{(Mo)} = \partial \log f_H^{(Mo)} / \partial [\%Mo] = 0.0014 < 30\%Mo \dots \dots \dots (8 a)$$

なお上記相互作用助係数として前川, 中川<sup>2)</sup>は  $e_H^{(Mo)} = -0.013$  を提出している. すなわちモリブデン添加により水素溶解度はかなり大きく増加するとしており本研究結果とは全く逆である.

⑤ 溶融鉄-タングステン系合金の水素溶解度  
鉄-タングステン系合金の水素溶解度測定結果を Fig. 5 に示す. すなわち水素溶解度は測定範囲  $N_W = 0.13$  ( $W = 34\%$ )まで直線的に減少するが, その度合はモリブデンの場合より大きい.

本系の測定は最も再現性がよく安定した値が得られ, その相互作用助係数は次のごとくである.

$$\partial \log f_H^{(W)} / \partial N_W = 1.59 < 0.15 N_W \dots \dots \dots (9)$$

$$e_H^{(W)} = \partial \log f_H^{(W)} / \partial [\%W] = 0.0048 < 20\%W \dots \dots \dots (9 a)$$

最近相互作用母係数と元素周期律表や effective free electron との関連性<sup>4)6)</sup>について興味ある論文が提出されているが, これらにしたがえば溶鉄中  $i$  成分の活量係数におよぼす  $j$  成分の影響は, 同一族の元素ではほぼ同様の傾向を示すものとしている. しかるに本測定における第 VI-A 族の Cr および Mo, W では前述のごとく全く逆の影響を持つており, これらに関してはさらに今後の検討が必要である.

文 献

- 1) 野崎, 万谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1450.
- 2) 前川, 中川: 日本金属会誌, 25 (1961), p. 573, 577.
- 3) 的場, 郡司: 学振 19 委 6221 (1961).
- 4) M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 382.
- 5) T. BUSCH & R. A. DODD: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 488.
- 6) 三本木, 大谷: 学振 19 委 6078 (1960).

(69) 溶融珪酸塩 PbO-SiO<sub>2</sub> 系の酸素分圧の測定

(高温における酸素濃淡電池の研究-IV)  
東京大学工学部

呉 裕 慶

工博○後藤 和弘・工博 松下 幸雄

Measurement of Oxygen Pressure in Liquid PbO-SiO<sub>2</sub> System.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature-IV)

Yu-Ching Wu, Dr. Kazuhiro Goto and Dr. Yukio MATSUSHITA

I. 緒言および測定原理

鉄鋼の乾式製錬においては一般に溶融スラッグがその生産工程において非常に重要な役割を果す. ゆえに溶融スラッグの物性あるいは反応性については近年多くの研究が行なわれるようになってきた.

著者らは溶融スラッグの酸化還元力の一つのパラメーターとして考えられる, 酸素の化学ポテンシャルすなわち溶融スラッグ中の酸素分圧を測定する方法を開発したのでその実験結果を PbO-SiO<sub>2</sub> 系について報告する.

測定原理は下記のごとき, 固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO を使用した酸素濃淡電池の起電力を測定しスラッグ中の酸素分圧を求める方法である.