

$$2 \cdot 303 d \log ([S\%] - [S\%]^{*}) / dt = -D'_S \cdot A / \delta'_S \cdot V \dots \dots \dots (7)$$

(7) 式で, [S]: 溶鉄の S 濃度 (wt. %), [S]*: 溶鉄の S 平衡濃度, D'_S : 溶鉄中の S の拡散係数 (cm²/sec), A: 界面積, δ'_S : 拡散膜の厚さ (cm), V: 溶鉄の容積 (cm³), t: 時間 (min).

さて $\log ([S\%] - [S\%]^{*})$ と t の関係は勾配 $k = -D'_S \cdot A / \delta'_S \cdot V$ の直線関係にあり, 今, 本実験で [S%]* = 0 と仮定すると, $\log [S\%] = kt + \log [S\%]^0$ ($[S\%]^0$: t=0 の [S%]) の関係が得られ実験データ (Fig. 5) と比較して, ロッキング運動初期では鉄浴の拡散膜中の S の拡散速度が律速すをと考え, 上記の式の k に実験 [I], [II], [III] のデータを入れ, $D'_S = 4.5 \times 10^{-5}$ cm²/sec² として δ'_S を計算してみると, [I]: 0.060cm, [II]: 0.024cm, [III]: 0.014cm を得た. したがってロッキング運動による回転速度と, 脱硫速度の関係は拡散膜の厚さに影響されるものと考えられる.

4. 結 言

- 1) 固体 CaO による溶鉄の脱硫速度は浴静止状態では, CaS 中の S の拡散速度が律速すると思われる.
- 2) 固体 CaS 中の S の拡散係数の計算値は 1600°C で 10⁻⁶cm²/sec のオーダーである.
- 3) ロッキング運動を与えた脱硫速度は鉄浴の拡散膜中の S の拡散が律速すると思われ, ロッキング速度, 13 ~ 36 cycle/min で拡散膜の厚さの計算値は 0.060cm ~ 0.014cm である.

文 献

- 1) 川合保治, 大谷正康: 日曹製鋼技報, 2, No. 1
- 2) J. C. FULTON & J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Steelmaking Tech. Press M. I. T. (1958), p. 113.

(47) 溶融鉄合金の水素溶解度および黒鉛の水素吸着

純鉄, 鉄-炭素, 鉄-ケイ素, 鉄-炭素-ケイ素系合金, 黒鉛

早稲田大学理工学部 工博 加藤 栄 一
 ○福田 重 美
 東京芝浦電気 西 義 雄

The Solubility of Hydrogen in Liquid Iron Alloys and the Adsorption on Graphite.

(Pure Fe, Fe-C, Fe-Si alloys, Fe-C-Si alloys, graphite)

Dr. Eiichi KATO, Shigeyoshi FUKUDA and Yoshio NISHI.

1. 結 言

溶融鉄合金の水素溶解度は製鋼や鑄造の基礎的資料として重要であり, 最近においても幾つかの研究結果が報告されたが, なお報告されていない分野もあり, また実験が難しい研究であるからすでに発表されている合金系についても繰り返し測定を行なうことは有意義であろうと考えられる.

そこで本研究では, まず溶融鉄合金中最も重要と考えられる鉄-炭素系および鉄-ケイ素系合金について水素溶解度を測定した. 特に鉄-炭素系合金に関しては従来ほとんど行なわれていない過共晶合金まで測定した. また実用されている鋼や鑄鉄においては炭素-ケイ素が共存しているのが一般的であり, この鉄-炭素-ケイ素系合金に関する研究も重要と考えられるので, この系についても測定を行なった.

高炭素の溶融鉄-炭素系合金においては黒鉛が析出して, これが溶融合金中の水素に大きな影響があることも考えられるので, このような合金の水素溶解度とは別に純粋黒鉛の高温における水素吸着についても測定を行なった. 黒鉛は金属中のガス分析用のルッポとして用いられ, また耐熱材料や原子炉用にも用いられているので, そのような観点からも黒鉛の水素吸着は興味ある問題であると考えられる.

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置

Sieverts 法の問題点を検討, 改善した方法で実験を行なったのであるが, とくに測定ガス中に不純ガスの混入・発生の有無を質量分析により調べられるようにした. 溶融鉄合金の水素溶解度測定の場合, 反応管は外径 52mm φ の水冷式二重壁透明石英製であり, ガス定量部との接続部は長さ 8cm にわたって水冷するようにして高温となる部分になるべく小さくなるようにした. ルッポは外ルッポにムライトルッポを, 内ルッポにMorgan社の逆円錐台状の上底外径 24mm φ, 高さ 27mm の再結晶アルミナルルッポ (炭素を含む合金では Norton 社のトリアルルッポ) を使い, その間にアルミナ粒をつめた. このように注意した結果, hot volume は測定温度において 26~29cc であつた. 黒鉛の水素吸着測定装置は上述の装置と多少異なるが, そのおもな点は反応管で, 内部に固体黒鉛の試料保持器を内臓している. 測温は光高温計にて行なった.

2.2 試 料

純鉄は真空アーク溶解した丸棒から逆円錐台状の約 45g の試料を得, これを測定前, 脱ガス後 1600°C で 1 hr 水素気流中で還元した. 合金元素として金属ケイ素 (99.16% Si) と黒鉛 (灰分 0.05% 以下) とを用いた. 水素吸着測定用黒鉛は 35mm φ × 50mm の大きさの原子炉用人工黒鉛と天然黒鉛とで, 重量は約 85g である. これらを測定前, 黒鉛粉末中 2000°C で 3 hr 真空加熱脱ガスを行なった.

2.3 実験操作

おもな操作は, 試料の脱ガス・還元処理と hot volume および水素導入量の測定であり, ふつう 1 回の測定に 6 ~ 8 hr を要する. まず, 1100°C に加熱, 真空脱ガスを行ない, 次いで水素気流中で溶解し, 水素還元を 45 ~ 60min 行なう. 還元終了後 10⁻³mmHg 以下に排気した反応管へヘリウムを導入し, hot volume を求める. 測定は低温より始め, 徐々に温度を上げ, 最後に低温に下げて測定値の確認を行なう. ±0.5cc 以上の差があつた場合は再測定を行なった. hot volume 測定と同じ方法で各温度における水素導入量を求め, これらの差から水素溶解度が求められる. ガス導入後の平衡は, ヘリウムで 3~5min, 水素で 5~8min で得られた. 黒鉛の

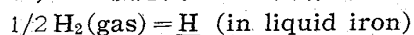
水素吸着測定は上記の溶融鉄合金とはほぼ同様であるが、圧力を 11mmHg から 761mmHg まで 6 段階に変化させ、その各圧力に対して温度を 900°C から 50°C ずつ上げて 1200°C まで測定した点が異なる。また測定値の確認は行なっていない。

Sieverts 法で問題となる金属の蒸発であるが、注意した結果、ほぼ 1% 以下であった (試料 35~45g で溶融状態に保持したのは 4~5 hr, そのうち真空中に保持したのは約 5 min)。なお反応管入口および出口の冷却水の温度の変動はそれぞれ 0.3°C, 2.0°C 以下で、溶解は出力 5 kW の真空管式高周波誘導加熱炉で行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 溶融純鉄の水素溶解度

溶融純鉄の水素溶解度は Sieverts の法則が成り立つといわれ、その反応式および平衡定数 K は、



$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}$$

となる。 $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, 1576~1736°C の間で次の結果が得られた。

$$\log K = -1874/T - 1.601 \text{ (} T: \text{測定温度 } ^\circ K \text{)}$$

$$\Delta F^0(\%) = 8575 + 7.33T \text{ cal/g} \cdot \text{mol}$$

3.2 鉄-炭素系合金の水素溶解度

Fig. 1 にみるように、水素溶解度は 4% C 位まで炭素濃度と共に直接的に減少し、その後ゆるやかな減少を示した。KUROCHIKIN, NIZHEL'SKII & UMRIKHIN¹⁾ は 4.3% C 以上で水素溶解度が急激に増大すると報告しているが、本研究ではこの傾向は認められなかつた。過共晶組成での炭素が過飽和のまま析出が行なわれていないのか、あるいは試料中に分散して析出しているのか不明である。もしも析出しているとすれば、水素は後述のように黒鉛表面に吸着されると考えられるので、その析出状態によつて吸着水素量は異なるであろう。過飽和の

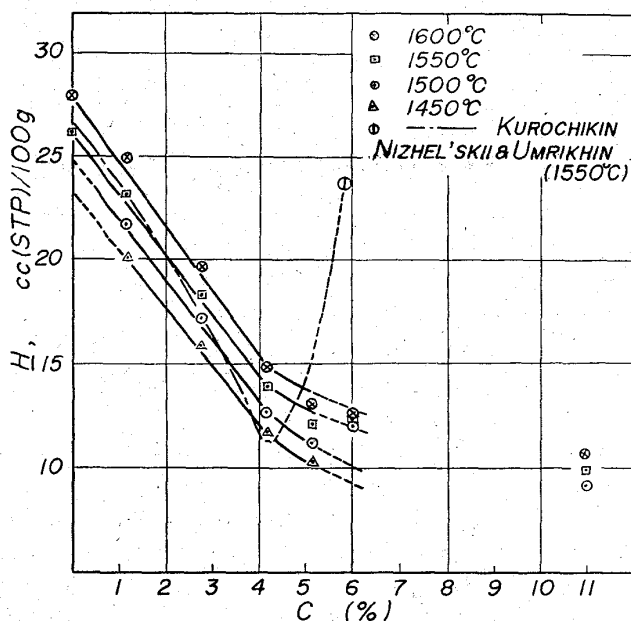
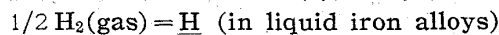


Fig. 1. Solubility of hydrogen in liquid iron-carbon alloys.

まま溶解している場合には、炭素による水素の活量係数を大きくする傾向がなお継続し、水素の溶解度を減少させるのではないかと考えられる。いずれにしても過共晶組成の試料にあつては、黒鉛の析出状態が試料の水素吸収量に大きな影響を与えると考えられるので、今後さらに検討が必要とされると思われる。

合金成分を i とする Fe-H- i 系合金の水素溶解度は、



$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = f_H^{(i)} \cdot [\%H'] / \sqrt{P_{H_2}}$$

で示され、相互作用係数 $f_H^{(i)}$ は $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ で次のようになる。

$$\log f_H^{(i)} = \log [\%H] - \log [\%H']$$

そこで $\log f_H^{(C)}$ と $[\%C]$ との関係図を描き、1450~1650°C の範囲で、次の相互作用助係数 $e_H^{(C)}$ を得た。

$$e_H^{(C)} = \partial \log f_H^{(C)} / \partial [\%C] = 0.053 \text{ (} C < 2.0\% \text{)}$$

本系に関しては CO, CH₄ 生成の可能性があるが、6.00% C の測定雰囲気ガスを質量分析した結果は、これらは微量で測定溶解度にほとんど影響はなかつたと考えられる。

3.3 鉄-ケイ素系合金の水素溶解度

Fig. 2 にみるようになだらかな曲線を描いて溶解度は減少した。1550~1600°C の温度範囲で相互作用助係数 $e_H^{(Si)}$ は次式が得られた。

$$e_H^{(Si)} = \partial \log f_H^{(Si)} / \partial [\%Si] = 0.033 \text{ (} Si < 2.5\% \text{)}$$

3.4 鉄-炭素-ケイ素系合金の水素溶解度

Fig. 3 に結果を示した。これに基づいて求めた $\log f_H$ を 3.2, 3.3 の結果を利用して Wagner 式²⁾ および図式法³⁾ で求めた結果とを比較して Table 1 に示した。無限稀薄溶液の場合にのみ適用できる Wagner 式値の方が、Wagner 式の適用範囲を拡げた図式値よりも実験値に近かつた。しかしこれは偶然の結果であろうと思われる。

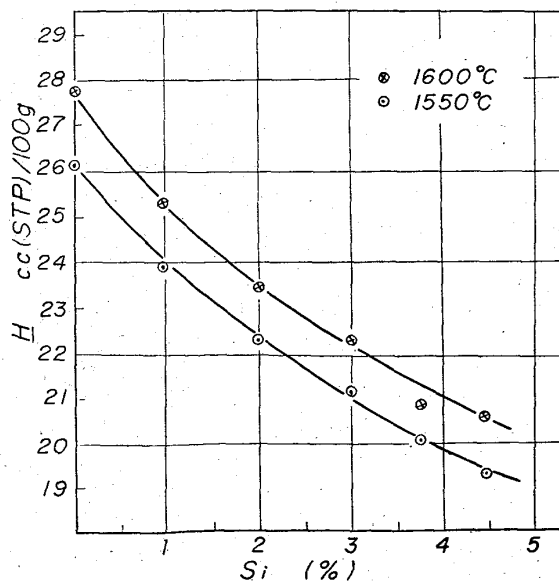


Fig. 2. Solubility of hydrogen in liquid iron-silicon alloys.

Table 1. Log f_H and the solubility of H_2 by experiment, Wagner's equation and graphical method in liquid Fe-C-Si alloys. (1600°C, 1 atm)

| Composition of alloys | | Experiment | | Wagner's equation | | Graphical method | |
|-----------------------|-------|------------|---------------------|-------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| C, % | Si, % | log f_H | $\frac{H}{cc/100g}$ | log f_H | $\frac{H}{cc/100g}$ | log f_H | $\frac{H}{cc/100g}$ |
| 1.03 | 1.04 | 0.083 | 22.8 | 0.089 | 22.6 | 0.085 | 22.8 |
| 2.01 | 1.85 | 0.190 | 17.9 | 0.168 | 18.9 | 0.160 | 19.2 |
| 3.54 | 2.36 | 0.268 | 15.0 | 0.266 | 15.0 | 0.313 | 13.5 |

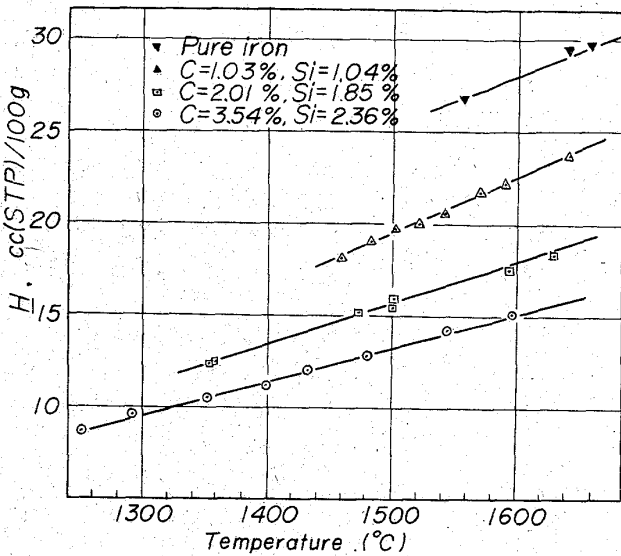


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-carbon-silicon alloys.

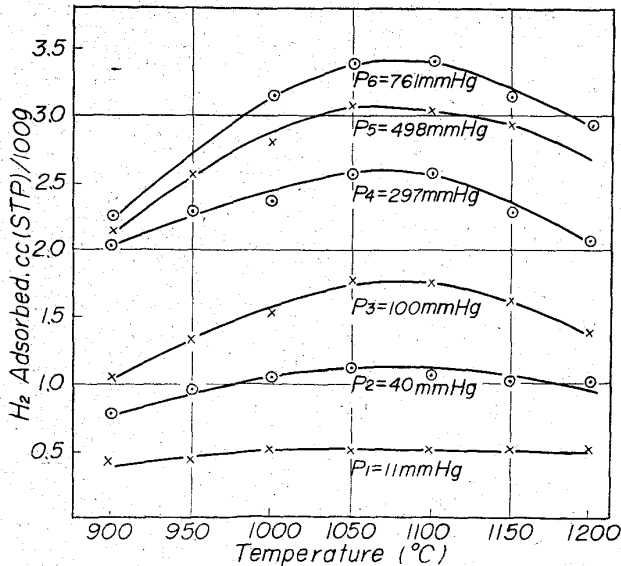


Fig. 4. Isobars for the adsorption of hydrogen on artificial graphite.

3.5 黒鉛の水素吸着

人造黒鉛と天然黒鉛とについての結果のうち、後者に関しては吸着量と圧力との関係はつかめなかつたが、前者に関しては Fig. 4 のようになった。

ここでこれが吸着現象であるとすれば、その量は水素

分圧ないしはその平方根に比例するべきである。しかしこの関係は成り立たなかつた。そこで吸着現象と考え Clausius-Clapeyron の式を使って吸着熱を求めると、1100°C 以上で吸着平衡に達していると考えられる結果を得、そのときの吸着熱 20~25 kcal/mol が得られた。この吸着熱の大きいことと、Fig. 4 に見られるように吸着等圧線に極大値が生じたことから、この現象は活性化吸着であると考えられる。さらに吸着に関する種々の式に本研究の結果をあてはめて検討してみると、吸着平衡に達している 1100°C 以上では測定値の信頼性の低い低圧を除き比較的 Langmuir の式

$$v = b \cdot (a \cdot P_{H_2})^{1/2} / [1 + (a \cdot P_{H_2})^{1/2}]$$

(v : 吸着量, a, b : 定数)

がこの現象にあてはまつた。

水素-黒鉛の化学反応による炭化水素の生成は、雰囲気平衡ガスを質量分析した結果きわめて微量で吸着量測定に影響を与えない程度であつたと考えられる。

文 献

- 1) K. T. KUROCHIKIN, P. E. NIZHEL'SKII & P. V. UMRIKHIN: Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Tekhn. Nauk, (1957) Feb., p. 19
- 2) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys" (1952), p. 51 Adison-Wesley
- 3) F. C. LANGENBERG: J. Inst. Metals, (1956) Aug., p. 1099

(48) Fe-C-Cr 系溶鉄の窒素吸収速度 (溶鉄の窒素吸収速度に関する研究-IV)

名古屋大学工学部 ○長 隆 郎
工博 井 上 道 雄

The Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron Alloys of Fe-C-Cr System. (Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron-IV)

Takao CHŌ and Dr. Michio INOUE.

1. 緒 言

すでに発表したごとく¹⁾²⁾、酸素あるいは硫黄を含む溶鉄はそれら両成分の濃度増加とともに窒素吸収速度を著しく低下し、両成分が共存した場合には互いに窒素吸収速度を低下する。この原因としてはすでに多くの報告にも見られるように、酸素、硫黄によつて表面活性現象が起き、酸素、硫黄の表面への集積によるものとみなされ