

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

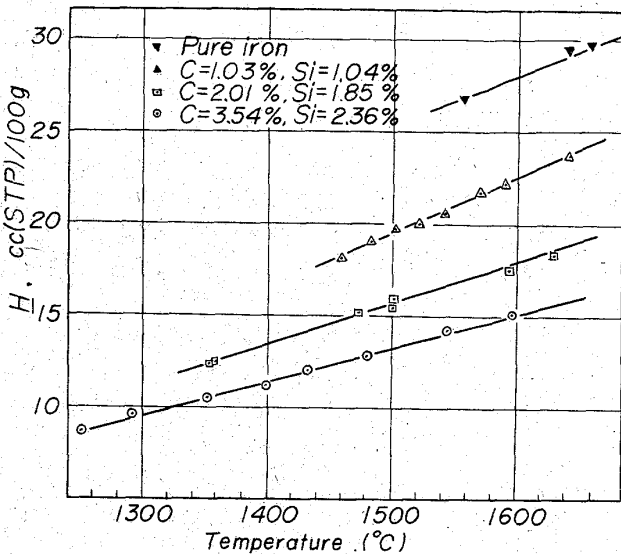


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-carbon-silicon alloys.

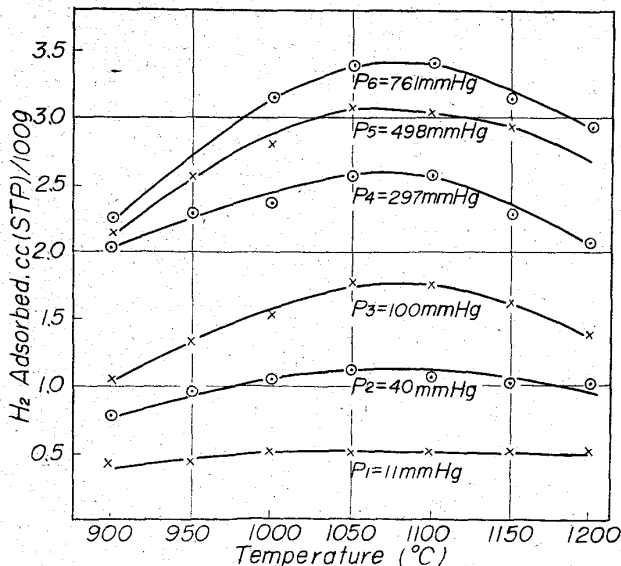


Fig. 4. Isobars for the adsorption of hydrogen on artificial graphite.

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. 結 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

る。一方、著者らはさきに Fe-C 系³⁾、Fe-Cr 系溶鉄の窒素吸収速度に関して測定したがその結果は純鉄のそれと比較して特に著しい変化はないことを確めた。ところで T. J. WHALEN et al.⁴⁾ によれば Fe-C 系、Fe-Cr 系溶鉄における表面張力には変化がないにもかかわらず、Fe-C-Cr 三元系溶鉄ではある濃度範囲においてかなりの表面張力の低下が見られ、それらの場合、表面に C, Cr 原子が正吸着をして集積することに起因すると述べられている。しからば、かかる場合にも、これが気相からの窒素吸収を妨害する役割を演ずるものかどうかを確認する目的で本実験を試みた。

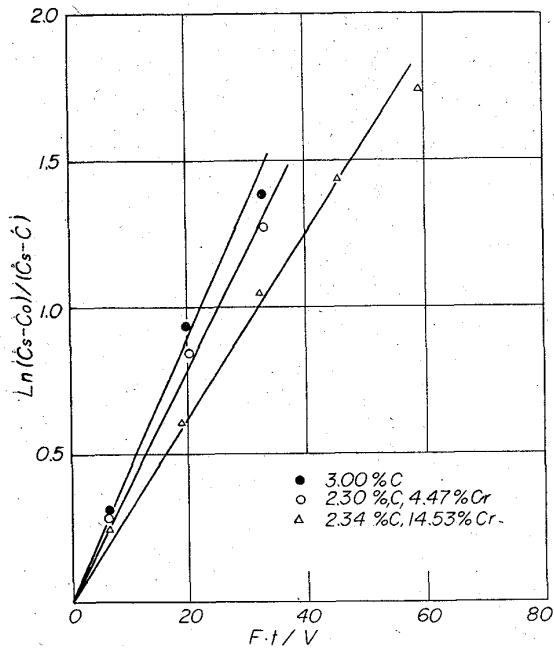


Fig. 1. Relation between $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ and $F \cdot t/V$.

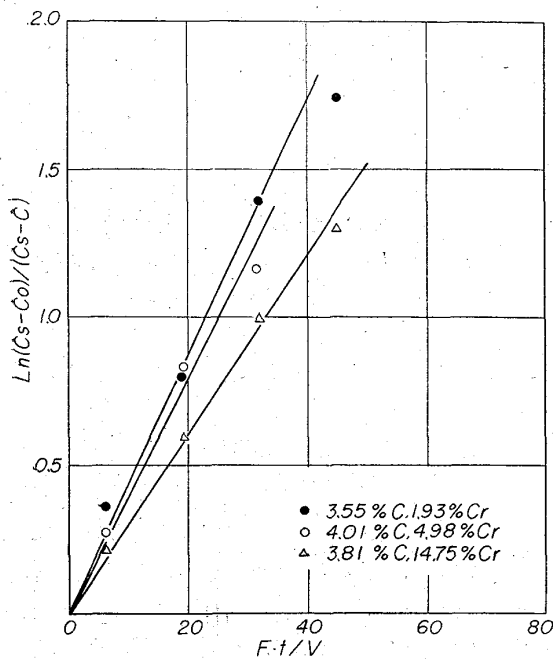


Fig. 2. Relation between $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ and $F \cdot t/V$.

2. 実験装置および実験方法

実験装置および実験方法は既発表と同様であり高周波炉にて溶解し、真空脱酸後十分洗条された N₂ gas を吹付け窒素吸収を行なわせた。Cr は高純度脱ガス Cr を用い、C は Fe-C 合金を使用した。なお C, Cr の分析は容量法、窒素は水蒸気蒸溜法による。実験温度は 1650 °C において行なつた。

3. 実験結果および考察

従来の実験方法と同様に 1 気圧の窒素のもとにおける溶鉄の窒素吸収速度を測定し、結果を同様な手法で整理すると次のごとくなる。すなわちその反応速度を原子状窒素が吸収され、1 次式をあてはめ体積 V に反比例し、界面積 F に比例するものとするならば (1) 式が成立する。

$$\ln(C_s - C_0)/(C_s - C) = k' \cdot F \cdot t/V \quad \dots\dots (1)$$

ただし、 C_s は飽和濃度、 C は時間 t の濃度、 C_0 は初期濃度、 k' は定数。実験結果を (1) 式にあてはめて縦軸に $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ を、横軸に $F \cdot t/V$ をとるならば k' が求められ、これより速度定数 k を求めることができる。Fig. 1, Fig. 2 はその関係の一部を示し、それぞれ炭素濃度を 2.3~3.0% C, 3.6~4.0% C の範囲におさえ、Cr 濃度を 0~15% Cr に変化させた時の吸収初期の結果を示す。これらの図より明らかなようにいずれの炭素濃度範囲についても Cr 濃度の増加とともに速度定数は小さくなる。これらの速度定数と C%, Cr% との関係を図 3 に図示したが、いずれの曲線についてもこの炭素濃度範囲に関する限り、炭素より Cr の影響が大きく、Fe-Cr 系とは異なり Fe-C-Cr 3 元系では炭素が共存するために Cr% の増加と共に速度定数は小さくなる。この現象が T. J. WHALEN et al. が求めた Fe-C-Cr 3 元系の表面活性に関係するものかどうかを調べるために本実験の Cr のモル分率 N_{Cr} と速度定数の関係をしらべてみると次のようになる。前回の

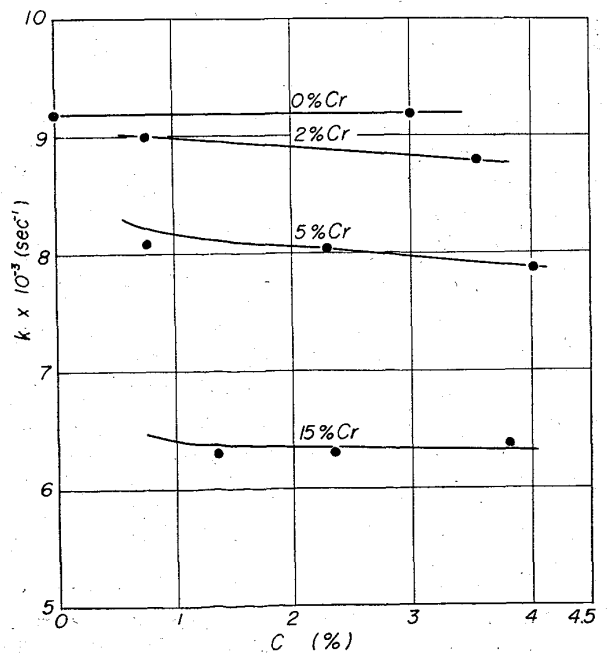


Fig. 3. Effects of carbon and chromium on the rate constant.

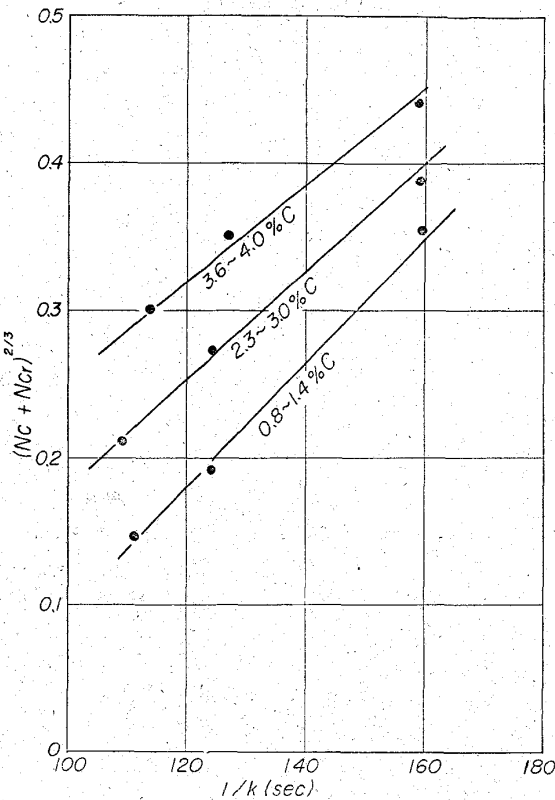


Fig. 4. Relation between $(N_C + N_{Cr})^{2/3}$ and $1/k$.

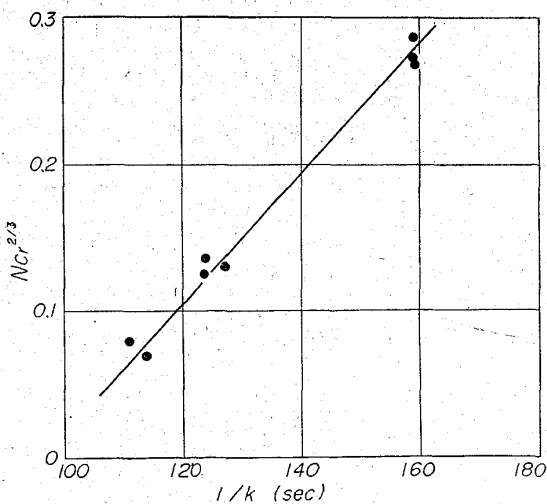


Fig. 5. Relation between $N_{Cr}^{2/3}$ and $1/k$.

報告²⁾においては J. STAUFF⁵⁾ による表面活性成分の稠密な球の形成ということにより J. F. ELLIOTT⁶⁾ の速度式を修正したが、その式に共存元素のモル分率を挿入すると (2) 式になる。

$$\frac{dc}{dt} = k(C_S - C) = k'' \frac{1}{(N_C + N_{Cr})^{2/3}} (C_S - C) \dots (2)$$

Fig. 4 には縦軸に $(N_C + N_{Cr})^{2/3}$ を、横軸には速度定数の逆数をとつたが、それらはほぼ平行な直線関係にあり、速度定数は $(N_C + N_{Cr})^{2/3}$ に逆比例することを示す。このことはいかなる炭素濃度においても Cr 濃度の増加に伴う表面過剰濃度の増加、あるいは速度定数の

低下がほぼ同様であることを示す。しかるに T. J. WHALEN により Fe-C-Cr 系の表面活性現象は Cr, C の相互関係により引起こされるが、C の表面への集積は Cr のモル分率 N_{Cr} に依存するといわれているので、単に $N_{Cr}^{2/3}$ と $1/k$ の関係を調べると Fig. 5 のごとくなる。このことより表面には C, Cr 原子が一定割合である結合組織を持つて稠密な球を形成していると考えられる。したがって C, Cr 原子はともに表面に集積しているが C の集積は N_{Cr} に関連しているとして、速度定数 k と N_{Cr} の関係式を求めることができる。

$$\frac{0.0044}{k} = N_{Cr}^{2/3} + 0.424 \dots (3)$$

以上のことから、この場合もまた WHALEN による表面張力の低下に見られるように C, および Cr が溶鉄表面に集積して窒素吸収を妨害する役を演じていると考えてさしつかえない。

4. 結 言

Fe-C, Fe-Cr 系溶鉄の窒素吸収速度は純鉄のそれと比較してほとんど変化がないのに対し、Fe-C-Cr 系溶鉄ではある程度 C が共存すれば、Cr 濃度の増加と共に小さくなるのが本実験により確かめられた。これは T. J. WHALEN et al. により測定された 3 元系溶鉄 Fe-C-Cr 系の表面張力の低下、すなわち、Fe-C, Fe-Cr 系には見られない表面活性現象に起因するものと考えられ、本質的には一般に表面張力の低下により窒素吸収速度がおそくなる傾向は明白である。

文 献

- 1) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1448
- 2) 井上, 長: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 884
- 3) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 416
- 4) T. J. WHALEN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 778
- 5) J. STAUFF: Z. Electrochem., 50 (1955), p. 245
- 6) J. F. ELLIOTT et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 844

(49) 溶融鉄の窒素溶解度と酸素族元素の影響

東北大学工学部 工博 不破 祐
工博 萬谷志郎・○石井不二夫

Effect of Oxygen, Sulfur, Selenium and Tellurium on the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron.

Dr. Tasuku FUWA, Dr. Shirō BAN-YA and Fujio ISHII.

1. 緒 言

鉄鋼中に溶解した窒素は、その材質の延展性を害するため線材、深絞材などでは有害元素とされ、一方オーステナイト安定化、焼入性の向上のために合金元素として添加されている。したがって鉄および鉄合金の窒素溶解度に関しては早くから興味もたれ、従来多くの研究が