

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

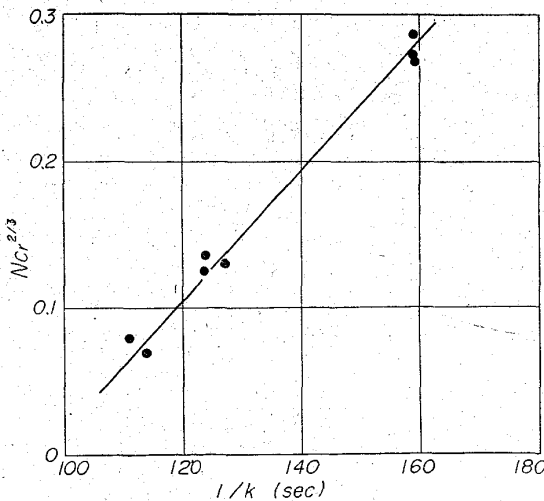


Fig. 5. Relation between $N_{Cr}^{2/3}$ and $1/k$.

報告²⁾においては *J. STAUFF*⁵⁾ 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. ELLIOTT*⁶⁾ 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

行なわれてきたが、その値にはかなりの開きがある。その原因として測定法の問題、微量溶解元素の影響などが考えられ、特に酸素に関しては溶解度を増加するという説と減少させるという全く相反する報告^{2)~6)}が提出されている。

本研究は、これらの問題を解明するため、ガス溶解度測定法の代表的な2方法、すなわち直接法 (Sieverts' method) と間接法 (Sampling method) により溶鉄の窒素溶解度を測定して両測定法を比較検討し、さらに間接法により窒素の溶解度におよぼす酸素族元素の影響を求めたものである。

2. 実験方法

2.1 直接法 (Sieverts' method)

2.1.1 実験装置

装置は著者らがさきに報告¹⁾した溶鉄の水素溶解度測定に用いたものと同一であり、反応管、ガス定量装置、ガス精製装置、真空排気装置よりなる。反応管は外径 52 mm の透明石英製で水冷二重壁になつており、冷却水出口の水温を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ になるよう流量を調節する。試料を入れた坩堝はさらに石英製保護坩堝に入れ、その間を溶化 MgO 粒 (20~30 mesh), Al_2O_3 製円板などを用いて充填し、反応管内容積 (hot volume) を小さくする。本装置の反応管内容積は実験温度 $1600^\circ\sim 1750^\circ\text{C}$ の範囲で 50~55cc である。溶解用炉は 8 kVA 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。

2.1.2 使用材料

反応管内容積測定用不活性ガスとしては、窒素の熱伝導度に近いアルゴンを使用し、溶解試料は電解鉄を真空溶解して 15mm ϕ に鍛造した丸棒約 50g を用いた。坩堝は実験室で作製した内径 16mm, 高さ 50mm の CaO 坩堝を用いた。

2.1.3 実験操作

前述試料を反応管内に装入し、2hr 程度、水素気流中で溶解して試料中の酸素を除去した後、15~20min 間、反応管内を真空 ($10^{-3}\sim 10^{-4}\text{mmHg}$) に排気する。その後、窒素を反応管内に導入して実験温度における見掛けの窒素溶解量を測定する。ついで再び反応管内を真空に排気してからアルゴンを導入して実験温度における反応管内容積を測定すれば、両者の測定値の差より真の窒素吸収量が得られる。反応管内にガスを導入した場合、通常 20~25min 後には安定した一定値が得られるから、この値を平衡測定値として、最も低い実験温度より測定し、30~40min 毎に温度をあげ、各温度における溶解量を測定後、再び最低実験温度まで下げて測定値の確認を行なつた。大部分の測定では両者の値はよく一致したが、 $\pm 0.5\text{cc}$ 以上の差がある場合は、反応管内で副反応がおきたものとして測定値より除いた。

2.2 間接法 (Sampling method)

2.2.1 実験装置

本法は 1 気圧の窒素を継続的に流した状態で試料を一定温度にて溶解し、十分平衡に達せしめた後、溶鉄の一部を石英製試料採取器で吸引採取、水中急冷した凝固試料を micro-Kjeldahl 法により窒素定量を行なう。

装置は反応管、ガス精製装置、流量計よりなり、反応

管は外径 40mm, 長さ 400mm の不透明石英管で、上部は硝子製水冷キャップ、下部は真鍮製キャップになつている。溶解用炉は 10kVA 水銀間隙式高周波炉を使用し、温度測定は反応管上部より光高温計により行なう。

2.2.2 使用材料

溶解試料は前述した電解鉄丸棒 40~50g を用いた。坩堝は Fe-N-O 系では実験室で作製した MgO 坩堝 (内径 20mm, 高さ 50mm) および市販の Al_2O_3 坩堝を用い、その外の系ではすべて市販 Al_2O_3 坩堝 (SSA-S, 内径 17mm, 高さ 50mm) を用いた。酸素添加には酸化鉄 (Fe_2O_3 , Kahlbaum 製特級試薬)、硫黄添加には実験室で作製した硫化鉄 (23% S), Se, Te は市販の純金属 Se, Te (純度 99.99 以上) を使用した。

2.2.3 実験操作

試料を反応管内に装入し、2hr 程度水素気流中で溶解する。その後、窒素気流に切り換えて 4hr 一定温度に保持した。平衡到達時間は Fe-N 系では 2hr ではば十分であることがわかつたが安全をみこして 4hr 行なつた。また添加元素を加えた 3 元系 (実験温度 1580°C) の平衡時間については 2~12hr にわたる測定を行なつた。

平衡到達後の試料は、反応管上部のキャップをはずし 4mm ϕ の石英製採取器で吸引採取し水中急冷した。

2.2.4 窒素定量法

窒素定量の micro-Kjeldahl 法については、従来硝子製の蒸留装置を使用していたが、その主要部分を透明石英製に改めた。すなわち硝子製のものでは長期間の使用により硝子の表面吸着のため次第に蒸留率が低下する傾向を示したが、石英製では十分長期間の使用に耐えることを確めた。比色には光電光度計を使用し、分析精度は $\pm 0.001\% \text{N}$ 以内であつた。

3. 実験結果および考察

上述の方法により、窒素 1 気圧下における溶融鉄および溶融鉄合金の窒素溶解度を測定した。窒素が窒化物を生成せずに溶融金属中に単に溶解する場合の反応式および平衡定数は次式のように示され、また純鉄については Sieverts の法則が成立するので、純鉄側に活量の基準をとれば溶融合金中の窒素の活量係数におよぼす添加元素 i の影響 $f_N^{(i)}$ は次のように求められる。

$$1/2 \text{N}_2(\text{g}) = \text{N} \text{ (in liquid metal)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{\text{Fe}} = a_{\text{N}} / \sqrt{P_{\text{N}_2}} = [\% \text{N}] / \sqrt{P_{\text{N}_2}} \quad \text{(純鉄の窒素溶解)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$K'_{\text{Fe-x}} = [\% \text{N}'] / \sqrt{P_{\text{N}_2}} \quad \text{(合金系の窒素溶解)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\log f_N^{(i)} = \log K_{\text{Fe}} - \log K'_{\text{Fe-x}} \\ = \log [\% \text{N}] - \log [\% \text{N}'] \quad \dots\dots\dots (4)$$

3.1 直接法による溶融鉄の窒素溶解度

直接法と間接法による溶融純鉄の測定結果を比較して Fig. 1 に示す。直接法における測定上最も問題になる点は、hot volume を正確に測定することであるが、これを検討する 1 方法として試料重量を 25g, 50g, 75g にかえて測定してみた。これを図中に示したがほぼ満足すべき結果が得られた。次に坩堝耐火材料の影響をみるため、CaO, Al_2O_3 , MgO の 3 種の坩堝を使用してみた。CaO, Al_2O_3 では窒素を反応管内に導入後 20~25min で安定した一定値が得られ、その後長時間保持して

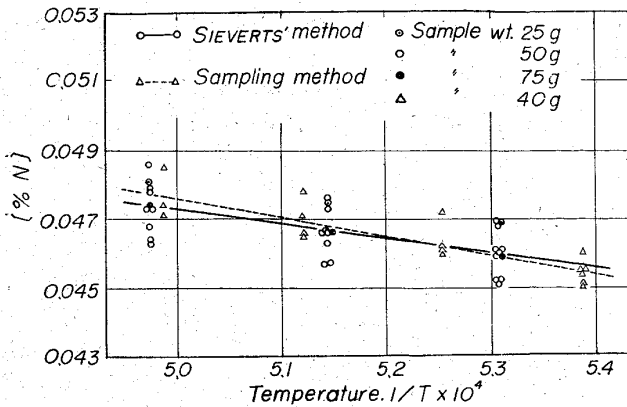


Fig. 1. The solubility of nitrogen in liquid iron.

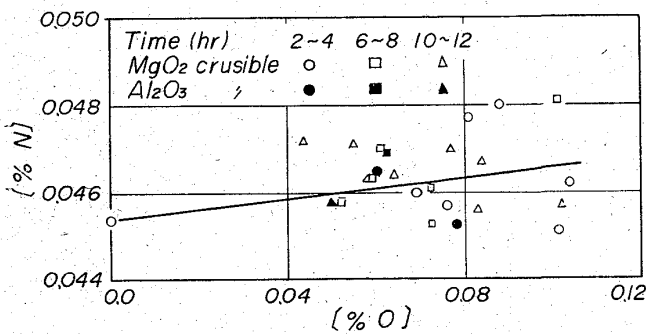


Fig. 2. Effect of oxygen on the solubility of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

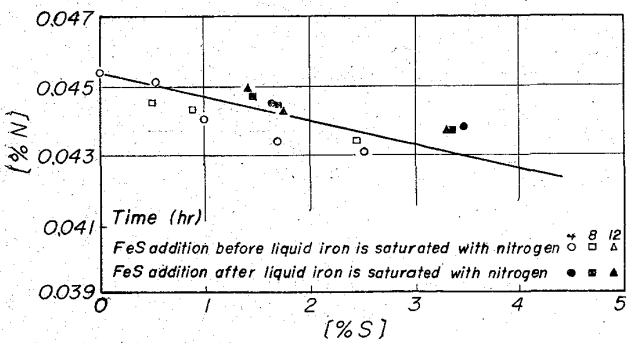


Fig. 3. Effect of sulphur on the solubility of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

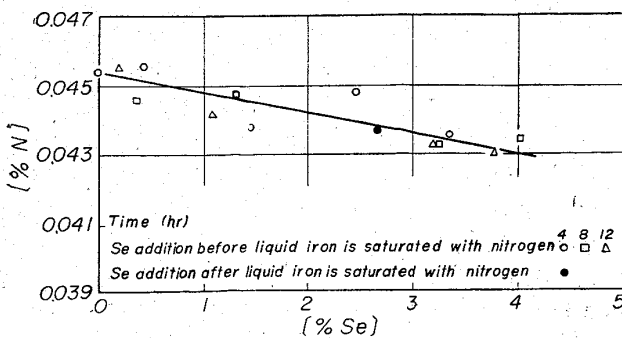


Fig. 4. Effect of selenium on the solubility of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

も変化はみられないが、MgOでは常に少量ずつ漸増の傾向を示し一定値は得られなかつた。この原因としてMgOの解離による酸素の影響が考えられるので、ほぼ同一条件で5hr溶解した試料について酸素定量を行なつたところ、CaO、Al₂O₃坩堝では0.001%O、MgO坩堝では0.01%Oであることがわかつた。このことからFe-N系測定用坩堝としてMgOは不適當であり、また酸素は窒素溶解度を増加させることが推測される。

以上の結果より直接法による溶鉄の窒素溶解度は次式により示される。

$$\log K_{Fe} (= [\%N] / \sqrt{P_{N_2}}) = -399/T - 1.126 \dots \text{(直接法)} \dots (5)$$

$$\Delta F^\circ = 1820 + 5.15T \dots \text{(")} \dots (6)$$

3.2 間接法の測定値とその比較

Al₂O₃坩堝を用いて間接法により測定した結果を示すとFig. 1のようになり、次式で示される。

$$\log K_{Fe} (= [\%N] / \sqrt{P_{N_2}}) = -518/T - 1.063 \dots \text{(間接法)} \dots (7)$$

$$\Delta F^\circ = 2370 + 4.82T \dots \text{(")} \dots (8)$$

2つの測定法の結果を比較すれば実験誤差の範囲で両者の値はよく一致し、1600°Cでは直接法: 0.0458%N、間接法: 0.0457%Nである。この値は最近報告されたPEHLKE & ELLIOTT²⁾らの直接法による値とよく一致する。

3.3 溶融鉄-酸素系合金の窒素溶解度

本系の測定は1580°Cにて間接法により行なつた。窒素気流中で試料を溶解し酸化鉄を添加して一定時間保持する。溶解時間を2hr間隔に2~12hrの範囲で検討してみたが、酸素濃度により2~6hrではほぼ平衡に達することがわかつた。測定中ほぼ平衡に達していると思われるものを示すとFig. 2のごとくで、測定値はかなりの偏差があるが、窒素溶解度を増加させることは明らかである。これらの結果より、前述の純鉄の窒素溶解度(間接法)を基準により、測定値の分布から最小自乗法により直線であらわし、次式を得た。

$$\log f_N^{(O)} = -0.12[\%O] \dots < 0.11\%O \dots (9)$$

なお、本系に関しては2, 3の報告^{2)~6)}がある。

3.4 溶融鉄-硫黄系合金の窒素溶解度

本系の測定結果はFig. 3に示したが、硫黄は窒素溶解度を減少させる傾向を示す。本研究においては反応管へ窒素を流すと同時に硫化鉄を添加して溶解窒素の低い側から出発する場合と、溶融に窒素を飽和溶解させた後、硫化鉄を添加して溶解窒素の高い側から始めた場合の2方向から測定したが、両者ともよく一致し十分平衡に達していたものと考えられる。これらの結果より前述と同様に直線の勾配から次式を得た。

$$\log f_N^{(S)} = 0.007[\%S] \dots < 4\%S \dots (10)$$

上記の値としてH. SCHENCK et al.は $e_N^{(S)} = 0.013^3)$, 0.04⁴⁾と報告している。

3.5 溶融鉄-セレン系合金の窒素溶解度

本系の窒素溶解度を示すとFig. 4のごとくで、セレンは窒素溶解度を減少させ、その割合は硫黄の場合と同程度であることがわかる。また、前述と同様、溶鉄中に窒素を飽和溶解させた後、セレンを添加した場合についても他の測定とよく一致した値が得られており、十分平衡に

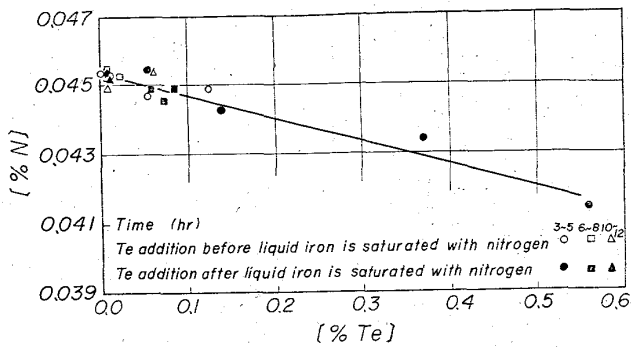


Fig. 5. Effect of tellurium on the solubility of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

達していたものと考えられる。以上の結果より次式を得た。

$$\log f_N^{(Se)} = 0.006[\%Se] \dots <4\%Se \dots (11)$$

本系に関しても H. SCHENCK et al. らは $e_N^{(Se)} = 0.04$ を提出している。

3.6 溶融鉄-テルル系合金の窒素溶解度

本系の合金は溶解時間 6~12 hr でテルルの大部分が蒸発して 0.1% Te 以下となるが、テルル添加後 30min 間隔で 6 hr にわたり平衡到達時間を検討したところ、約 3 hr ではほぼ平衡に達することがわかった。測定中、平衡に達していると思われる測定値を Fig. 5 に示したが、測定上の困難のため、測定値の大部分が 0.2% Te 以下であり、最大 0.6% で濃度範囲は狭く、またテルル蒸気による影響も考えられるが、テルルは窒素溶解度を減少させる。以上の結果より次式を得た。

$$\log f_N^{(Te)} = 0.07[\%Te] \dots <0.06\%Te \dots (12)$$

文 献

- 1) 野崎, 萬谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1450
- 2) R. D. PEHLKE & J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 1088
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Archiv Eisenhüttenw, 29 (1958), p. 673
- 4) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Archiv Eisenhüttenw, 30 (1959), p. 533
- 5) V. P. FEDOTOV & A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 122 (1958), p. 597
- 6) 前川, 中川: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1438

(50) 溶融スラグの水蒸気吸収に関する研究

(SiO₂-CaO-酸性酸化物(P₂O₅, B₂O₃, GeO₂)
ならびに SiO₂-CaO-両性酸化物 (Al₂O₃,
TiO₂) 系合成スラグの水蒸気溶解度測定-I)

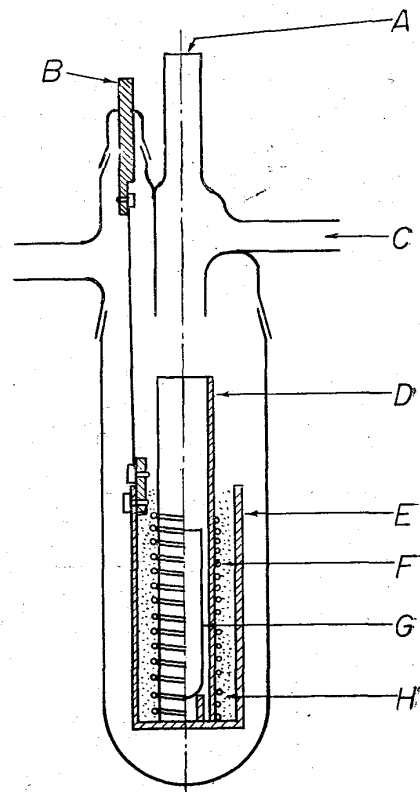
東北大学工学部 工博 不破 祐
工博 萬谷 志郎
日本鋼管, 技術研究所 福島 勤

The Solubility of Water in Liquid Slag.
(Water solubility in SiO₂-CaO-acid oxide
(P₂O₅, B₂O₃, GeO₂) and SiO₂-CaO-amphoteric
oxide (Al₂O₃, TiO₂) system-I)

Dr. Tasuku FUWA, Dr. Shiro BAN-YA
and Tsutomu FUKUSHIMA.

1. 緒 言

製鋼過程における水素の挙動を知るには、炉床-溶鋼-スラグ-ガス相互間における水素の物理化学的挙動を解明する必要があり、本研究はその1歩としてガス-スラグ間の水素に関する反応に着目した。この種の研究としては、溶融珪酸塩に、主として塩基性酸化物を変化した



- A. Window
- B. Mo-electrode
- C. Sample holder
- D. Alumina furnace tube
24mm. I. D. 30mm. O. D. 250mm. L.
- E. Alumina radiation shield
50mm. O. D. 200mm. L.
- F. Mo-resistance
0.8mm. D. 5m. L. or 1.0mm. D. 7m. L.
- G. Alumina crucible
17mm. I. D. 21mm. O. D. 12cm. L.
- H. Alumina powder (20~30mesh)

Fig. 1. Furnace assembly for hydrogen determination of slag.