

Fig. 5. Arrhenius plot between Log D and 1/T.

のとする。溶鉄中には P は 0.25% も含まれているので常に反応界面への P の供給は十分と考えられる。しかるに、O は反応開始時には溶鉄中の P と O は平衡状態となつていたので、溶鉄中の O は低い。そして溶鉄表面は飽和酸素値となつてはいるはずであるが、前述のごとく、P の酸化の著しい時期には、O は表面よりの供給では P の酸化に不足して、O の拡散による反応界面までの供給がおそいこととなる。そしてこのことは CO₂/CO=1 の時には、供給は十分となり脱磷速度も次第に速くなる。そして先に報告したように、さらに酸化性の強い雰囲気では、脱磷速度はより一層速くなるので、反応界面への O の供給がもつとも速度支配の段階となつてくる。

かくして、脱磷速度は次式で示される。

$$dP/dt = -([O]_{eq} - [O]_b) \cdot D \cdot A / \delta \cdot V \dots\dots (1)$$

ここで、dP/dt は脱磷速度 (%/sec), [O]_{eq} は反応界面における酸素の平衡濃度 (%), [O]_b は溶鉄中の bulk の酸素濃度 (%), D は酸素の拡散係数 (cm²/sec), V は溶鉄の全体積 (cm³), A は反応界面の表面積 (cm²), δ は拡散層の厚さ (=0.004cm) である。

(1)式では、A/δ · V = 1.91 × 10² = 一定なので、dP/dt と [O]_{eq} - [O]_b を CO₂/CO=1/2 を例として図示すると Fig. 4 となり、この勾配より D をもとめ、各温度の実験値より log D と 1/T に関して CO₂/CO=1, 1/2 および 1/4 について図示すると Fig. 5 のようになり、この勾配から活性化エネルギー (E) を計算すると、それぞれ 24, 20, および 22 kcal/mol となり、平均して約 22 kcal/mol となる。この値は、溶鉄中の元素の移動が律速となる場合の活性化エネルギーとしては妥当な値であり、また 1947 年の Farady Soc. の製鋼物理化学シンポジウム中の S. FORNANDER の平炉の脱炭反応の論文から、丹羽²⁾らが計算した O の拡散の活性化エネルギー、28 kcal/mol と近似した値を示している。

それゆえ、溶鉄中の脱磷の律速段階は、(2)の O の反応界面への移行であると考えられる。

4. 結 言

P は著しく酸化されやすいので、系内の雰囲気を変えずに溶鉄を随時吸引採取できる方法により、酸素分圧の低い CO-CO₂ 混合ガス雰囲気の下で、石灰ルツボの溶

鉄の P および O の変化を 1550, 1600, 1650 および 1700 °C の温度で、1, 3, 6 および 10min ごとに調べ、脱磷の反応速度に関する基礎的研究を行なった。

その結果、溶鉄中の脱磷反応の律速段階は、O の反応界面への拡散移行であり、酸素の拡散の活性化エネルギーは約 22 kcal/mol であることがわかった。

文 献

- 1) 吉井, 満尾: 学振資料, 19委
- 2) 丹羽, 下地: 学振資料, 19委

(103) 鉄-アルミニウム, 鉄-クロム, 鉄-モリブデン, 鉄-イオウ系合金の水素溶解度

早稲田大学理工学部

工博 加藤 栄一・○福田 重美

The Solubility of Hydrogen in Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-S Alloys.

Dr. Eiichi KATō and Shigeyoshi FUKUDA.

1. 緒 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ているが、実験が困難であり、それらの結果は必ずしも十分な一致をみていない。ゆえに報告されていない合金系についてのみならず、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。

著者らは、すでに溶融純鉄および鉄-炭素系、鉄-ケイ素系、鉄-炭素-ケイ素系合金における水素溶解度を、改良した Sieverts の装置により測定して、報告¹⁾した。従来幾つかの研究結果が報告されているにもかかわらず十分な一致をみていない重要な合金系と考えられる鉄-アルミニウム系、鉄-クロム系、鉄-モリブデン系、鉄-イオウ系各合金について、その水素溶解度を測定したので報告する。

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、また排気系には排気の状態を見やすくするためにピラニゲージを取付けた。反応管は外径 52 mm φ の水冷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なるべく小さくなるようにした。ルツボは外ルツボにムライトルツボを、内ルツボに Morgan 社の逆円錐台状の上底外径 24 mm φ, 高さ 27 mm の再結晶アルミナルツボを使い、その間にアルミナ粒 (20~30メッシュ) 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, 常温で 44cc 位と非常に小さくすることができた。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 45

gの試料を得、これを測定前、脱ガス後 1550~1600°C で 1hr 水素気流中で還元した。

各種合金は次のようにして得た。Fe-Cr系, Fe-Mo系の場合は、純鉄にそれぞれ純金属のCr板(99.77%), Mo棒(99.98%)を、また Fe-Al系, Fe-S系では本研究室において 46.6% Al および 22.3% Sの母合金(99.99% Al, 99.5% Sを使用)を溶製し、これらを純鉄にそれぞれ目標組成となるように添加した。アルミニウムおよびイオウの母合金を溶製したのは、これらが鉄に比べ蒸気圧が高く、直接これらを純鉄に添加して各Fe-Al系, Fe-S系合金を得るのは好ましくないと考えたからである。なお合金組成は全て溶解度測定後の分析値によつた。

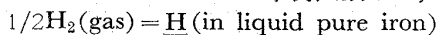
2.3 実験操作

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 60min行なう。ただし Fe-Cr系合金の場合はクロム中に酸素 0.045% が含まれているので添加クロム量に応じて 150 minまで水素還元を行なつた。還元終了後 10^{-3} mmHg 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つた。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。

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 2% 以下であつた。ただし Fe-Cr系合金ではほとんどが 2~3% であつた。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

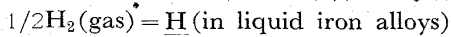
溶融純鉄の水素溶解度は Sieverts' の法則が成り立つといわれ、その反応式および平衡定数 K は、



$$K = a_{\text{H}}/\sqrt{P_{\text{H}_2}} = [\% \text{H}]/\sqrt{P_{\text{H}_2}}$$

となる。

合金成分を i とする Fe-H- i 系合金の水素溶解度は、



$$K = a_{\text{H}}/\sqrt{P_{\text{H}_2}} = f_{\text{H}}^{(i)} [\% \text{H}^i]/\sqrt{P_{\text{H}_2}}$$

で示され、水素の活量におよぼす合金成分 i の相互作用係数 $f_{\text{H}}^{(i)}$ は $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ で次のようになる。

$$\log f_{\text{H}}^{(i)} = \log [\% \text{H}] - \log [\% \text{H}^i]$$

そこで $\log f_{\text{H}}^{(i)}$ と $[\% i]$ との関係図を描き、相互作用係数 $e_{\text{H}}^{(i)}$ が求められる。

3.1 鉄-アルミニウム系合金の水素溶解度

この系の水素溶解度は Fig. 1 にみるように、6% Al までアルミニウム添加により放物線を描いて減少を示した。これは同じ Sieverts' 法による M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT²⁾ の測定値と同一傾向で、ガス分析試料の直接採取による前川、中川³⁾ のとは逆傾向である。またこの Fe-Al 系合金では、水素の平衡に到達するのに比

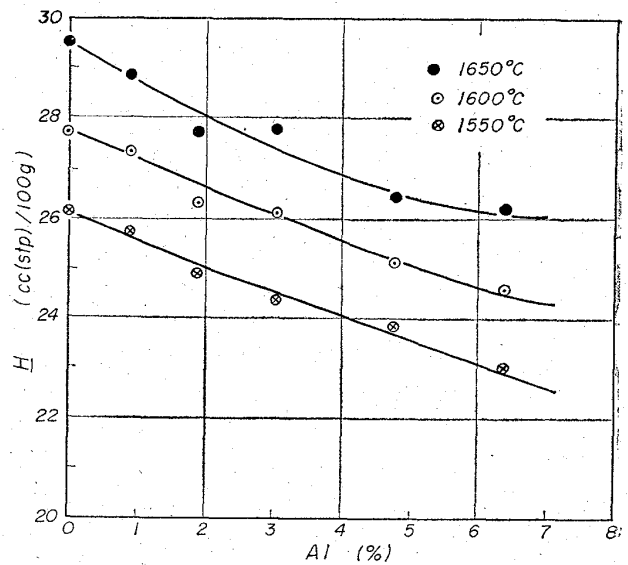


Fig. 1. Solubility of hydrogen in liquid iron-aluminum alloys.

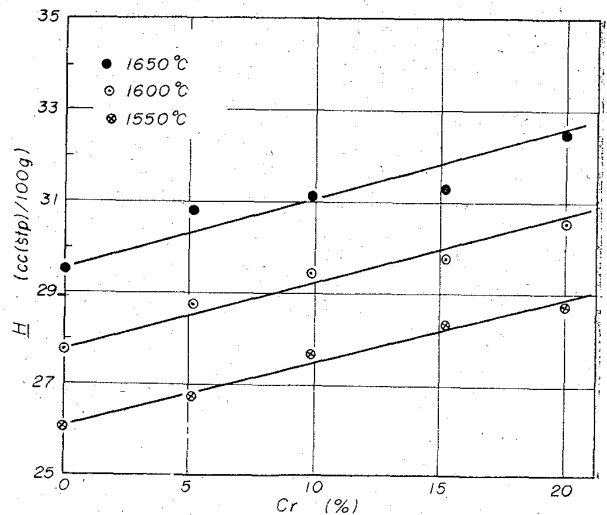


Fig. 2. Solubility of hydrogen in liquid iron-chromium alloys.

較的長くかかつたが測定値の再現性は良好であつた。

1550~1650°C の温度範囲で相互作用助係数 $e_{\text{H}}^{(\text{Al})}$ は温度の影響はほとんど認められず、

$$e_{\text{H}}^{(\text{Al})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Al})} / \partial [\% \text{Al}] = 0.0092 (\text{Al} < 6\%)$$

を得、これは M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT の結果 $e_{\text{H}}^{(\text{Al})} = 0.013$ に近い値である。

3.2 鉄-クロム系合金の水素溶解度

本系に関しては、金属の蒸発率が 2~3.5% と多かつたが、その水素溶解度は Fig. 2 にみるように、20% Cr まで単調な直線関係で増加した。1550~1650°C の温度範囲で相互作用助係数 $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})}$ は

$$e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Cr})} / \partial [\% \text{Cr}] = -0.0022 (\text{Cr} < 20\%)$$

を得た。この系に関しては、その測定組成範囲は異なるが、従来 5 つの報告がある。これらのうち M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT²⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.0022$ 、郡司、小野、青木⁴⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.0024$ 、J. BAGSHAW, D.

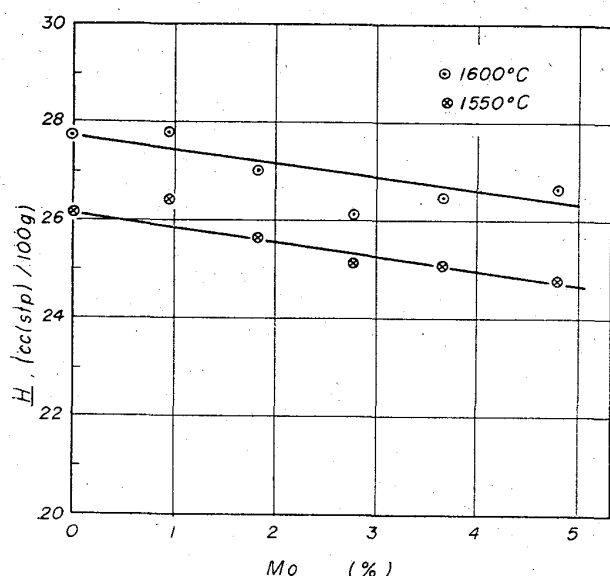


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-molybdenum alloys.

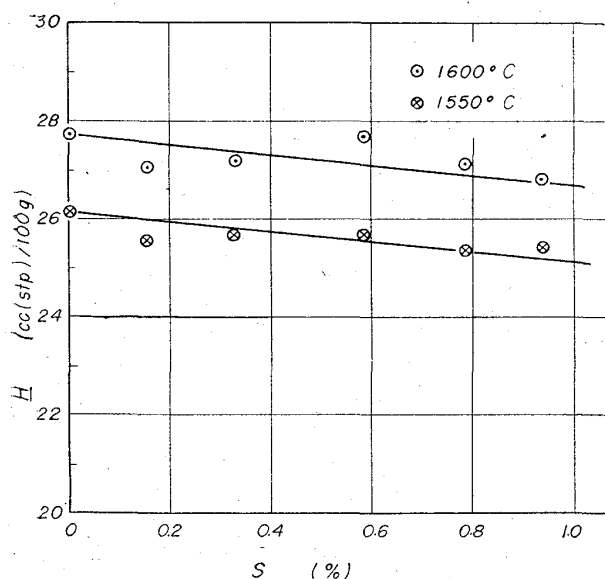


Fig. 4. Solubility of hydrogen in liquid iron-sulfur alloys.

ENGLEDOW & A. MITCHELL⁵⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.0034$ は本研究結果にはほぼ一致し、野崎、万谷、不破、小野⁶⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.0056$ も近いが、前川、中川³⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.031$ はかなり差が認められる。

3.3 鉄-モリブデン系合金の水素溶解度

この系の水素溶解度は Fig. 3 にみるように、5% Mo までほぼ直線関係で減少した。1600°C における溶解度の測定点に多少バラツキがみられるが、蒸発金属はほとんど 1% 以下で、これに起因するとは考えられない。1550~1600°C で相互作用助係数 $e_{\text{H}}^{(\text{Mo})}$ を求めると

$$e_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Mo})} / \partial [\% \text{Mo}] = 0.0048 \quad (\text{Mo} < 5\%)$$

で、従来の報告と比較すると、前川、中川³⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = -0.013$ と水素溶解度が増加傾向を示すのを除き、ほぼ

一致している。

3.4 鉄-イオウ系合金の水素溶解度

Fig. 4 にみるように、測定組成範囲でイオウ含有量が増すにつれ、この系の水素溶解度は減少傾向を示した。

実験操作で述べた水素気流中で溶解のさい、イオウが H_2S として測定試料中から抜けるのがその臭気から認められた。さらに測定雰囲気ガス (水素) 中においても H_2S 生成の可能性があるが、これは質量分析の結果微量であることが確かめられ、溶解度測定には影響なかつたものと考えられる。そこで測定後のイオウ分析値は添加イオウ量のおよそ 60~80% であつたから、かなり H_2S としてイオウの偏析が認められ、それによるイオウ分析値 (=合金イオウ含有量) への影響が考えられるが、できるだけそれを少なくするよう、試料中心部を上から下まで削孔して分析試料とした。本系は金属の蒸発も少なく、溶解度測定点のバラツキについては以上のほかに別な面からの検討が必要と考えられる。相互助係数 $e_{\text{H}}^{(\text{S})}$ を求めてみると、1550~1600°C の温度範囲で

$$e_{\text{H}}^{(\text{S})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{S})} / \partial [\% \text{S}] = 0.017 \quad (\text{S} < 1\%)$$

と得られ、M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT²⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{S})} = 0.008$ に近い値であつた。前川、中川³⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{S})} = -0.011$ とは溶解度の傾向が逆であつた。

4. 結 言

改良した Sieverts の装置により、溶融純鉄の水素溶解度におよぼすアルミニウム、クロム、モリブデンおよびイオウの影響について研究し、次の結果を得た。

1) 溶融純鉄の水素溶解度は、アルミニウム、モリブデン、イオウの添加によつて減少し、クロムの添加によつて増加した。

2) 相互作用助係数は次のように得られた。

$$e_{\text{H}}^{(\text{Al})} = +0.0092 \quad (\text{Al} < 6\%)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.0022 \quad (\text{Cr} < 20\%)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = +0.0048 \quad (\text{Mo} < 5\%)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{S})} = +0.017 \quad (\text{S} < 1\%)$$

文 献

- 1) 加藤、福田、西: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1830
- 2) M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT: Trans Met. Soc, Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 382
- 3) 前川、中川: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 577
- 4) 郡司、小野、青木: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 64
- 5) T. BAGSHAW, D. ENGLEDOW & A. MITCHELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1965) Feb, p. 160
- 6) 野崎、萬谷、不破、小野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 468