熔鉄の水素溶解度におよぼす各種元素の影響*

前 川 静 弥** 中 川 義 隆**

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa: The Effect of Some Alloying Elements on the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron. The solubility of hydrogen in liquid Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Mo, Fe-Al and Fe-S alloys was measured at 1600°C and 1620°C and one atmosphere by same method of Report 1. The solubility is decreased by Si, Mn, and Co but is increased by Ni, Cr, Mo, Al and S. The effects of alloying elements on the activity coefficient of hydrogen has been determined as follows:

$$\left. \begin{array}{ll} \log f_{\text{H}}^{(\text{Si})} = 0.038 \cdot \% \text{Si} & \text{Si} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Mn})} = 0.047 \cdot \% \text{Mn} & \text{Mn} < 8\% \end{array} \right\} 1620^{\circ}\text{C}$$

$$\left. \begin{array}{ll} \log f_{\text{H}}^{(\text{Ni})} = -0.019 \cdot \% \text{Ni} & \text{Ni} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.031 \cdot \% \text{Cr} & \text{Cr} < 5\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Co})} = -0.005 \cdot \% \text{Co} & \text{Co} < 6\% \end{array} \right\}$$

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所

* 1961年4月本会東京大会に発表; 熔鉄の水素の溶解度について(第2報)である.

$$\log f_{\text{H}}^{\text{Mo}} = -0.013 \cdot \% \text{Mo}$$

$$\log f_{\text{H}}^{\text{Al}} = -0.006 \cdot \% \text{Al}$$

$$\log f_{\text{H}}^{\text{S}} = -0.011 \cdot \% \text{S}$$

$$\text{Mo} < 6\% \quad 1600^\circ\text{C}$$

$$\text{Al} < 6\%$$

$$\text{S} < 5\%$$

(Received May 22, 1961)

I. 緒 言

第1報⁽¹⁾の熔融純鉄および Fe-C 系熔鉄に引続き、Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Mo, Fe-Al および Fe-S の各系熔鉄の水素溶解度の測定を行つた。本報においてはその結果について述べる。

II. 実 験 方 法

Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Mo, Fe-Al および Fe-S の各系熔鉄を1気圧の水素ガスと接触させ、水素を吸収せしめる。

この熔鉄から第1報において詳細説明せる真空採取法によつて水素分析用試料を一定時間毎に採取し、水素量を定量して水素飽和溶解度を求めた。実験装置および実験要領は前報と全く同じなので省略する。また、合金元素として添加する各種金属の純度は次の如くである。

金属名	Si	Mn	Ni	Co	Mo	Cr	Al
%	99.0	99.0	99.28	99.57	99.93	99.80	99.9

ニッケルおよびコバルトの不純物はそれぞれコバルトおよびニッケルが主成分である。また、硫黄の添加用として化学用最純(和光製)の硫化鉄をそのまま用いた。合金成分の分析は学振法によつて行つた。

III. 実 験 結 果

1. Fe-Si系 および Fe-Mn系 熔鉄の水素溶解度

Fe-Si系および Fe-Mn系熔鉄の水素溶解度におよぼす珪素およびマンガン含有量との関係を Fig.1 に示す。

Fig.1 Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in iron at 760 mm gas pressure.

すなわち、珪素およびマンガンはいづれもその含有量が增大すると水素の溶解度は減少し、その影響の程度はマン

ガン、珪素の順であるが両者の差異は小である。また、水素の溶解速度は両合金系共大なる相違はなく、概ね30分程度で飽和量に達している。

Fe-Si系については Liang, Bever & Flose⁽²⁾の測定結果がある。本研究結果と比較すると Fig.2 の如くなる。

Fig.2 Solubility of hydrogen in liquid Fe-Si alloys at 760 mm gas pressure.

純熔鉄の場合と同じく、本研究結果は Liang らの結果と比較し一般に低値を示している。また、珪素の影響度合は僅かに大きいようであるが大差ない。

2. Fe-Ni系, Fe-Cr系 および Fe-Co系 熔鉄の水素溶解度

熔鉄中の水素の溶解度におよぼすニッケル、クロムおよびコバルトの影響を含有量それぞれ6%以下の場合について測定した。これらの各系はいずれも30分程度で飽和量に達した。結果を Fig.3 に示す。

Fig.3 Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in iron at 1600°C and 760 mm gas pressure.

すなわち、ニッケルおよびクロムの増加と共に水素溶解度は増大し、コバルトは逆にその増加と共に減少する。

(2) H. Liang, M. B. Bever & C. F. Flose: Trans. AIME, 167 (1946), 395.

(1) 前川, 中川: 本誌, 25 (1961), 573.

Fe-Ni 系については Busch および Dodd⁽³⁾ ならびに 的場, 郡司⁽⁴⁾の最近の測定がある。これらの結果との比較を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Solubility of hydrogen in Fe-Ni and Fe-Co alloys at 1600°C and 760 mm gas pressure.

すなわち、本研究結果の方がニッケル増加に対する水素溶解度増大の割合が大きい。Fe-Cr 系についての実測値は現在他に発表されていない。さらに Fe-Co 系の Busch および Dodd⁽³⁾ ならびに 的場, 郡司⁽⁴⁾の測定と本研究との比較を Fig. 4 に併せて示したが、ニッケルの場合と同じく本研究の結果の方がコバルトの影響度合いが大きい結果を示している。これらの差異については今後の検討によらなければならない。

3. Fe-Mo 系, Fe-Al 系 および Fe-S 系 溶鉄の水素溶解度

モリブデン、アルミニウムおよび硫黄の含有量がそれぞれ 6% 以下の溶鉄の水素溶解度を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in iron at 1600°C and 760 mm gas pressure.

すなわち、モリブデン、アルミニウムおよび硫黄のいずれもその含有量が増加すると水素溶解度は増大する。しかしその程度は僅少でありこれらの元素の影響は小さい。また従来、溶鉄の水素溶解度におよぼすモリブデン、アル

ミニウムおよび硫黄の影響についての実測値が発表されていない。

IV. 実験結果の考察

前述の結果より前報と同様な方法により、溶鉄中の水素の活量におよぼす第 3 成分 (M) の影響を考慮に入れた活量係数 ($f_H^{(M)}$) を求めた。この結果を Fig. 6~8 に示す。

Fig. 6 Effect of alloying elements on the logarithms of the activity coefficient of hydrogen.

Fig. 7 Effect of alloying elements logarithms of the activity coefficient of hydrogen.

すなわち、 $f_H^{(M)}$ と各元素の含有量との関係はそれぞれ直線関係を示している。よつてこれらの関係より

$$\left. \begin{aligned} \log f_H^{(Si)} &= 0.038 \cdot \% Si & Si < 6\% \\ \log f_H^{(Mn)} &= 0.047 \cdot \% Mn & Mn < 8\% \\ \log f_H^{(Ni)} &= -0.019 \cdot \% Ni & Ni < 6\% \\ \log f_H^{(Cr)} &= -0.031 \cdot \% Cr & Cr < 5\% \\ \log f_H^{(Co)} &= 0.005 \cdot \% Co & Co < 6\% \\ \log f_H^{(Mo)} &= -0.013 \cdot \% Mo & Mo < 6\% \\ \log f_H^{(Al)} &= -0.006 \cdot \% Al & Al < 6\% \\ \log f_H^{(S)} &= -0.011 \cdot \% S & S < 5\% \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 1620^\circ C \\ 1600^\circ C \end{array}$$

(3) T. Busch & R. A. Dodd: Trans. AIME, 218 (1960), 488.

(4) 的場, 郡司: 学振 19 委 6221 (1961)

これらの結果に対して Fe-Si 系については $e_{\text{H}}^{(\text{Si})}$ については Liang 等の結果より三本木, 大谷⁽⁵⁾ は 0.027 をあたえ,

Fig.8 Effect of alloying elements on the logarithms of the activity coefficient of hydrogen. (1600°C)

さらに元素の周期性よりの推定値として 0.037 を示している, いずれも本研究結果と可成りよく一致している。

マンガンに関しては研究結果がなく, 比較出来ないが三本木, 大谷は推定値として $e_{\text{H}}^{(\text{Mn})} = -0.04$ を示し, 本研究結果とは逆の推定をしている。この理由については明らかでないが, 実験方法, 操作を検討しさらに反復実験し正確を期したが, 前述の如き結果を示した。この点については今後さらに検討したい。

また, Fe-Ni 系および Fe-Co 系については Busch および Dodd⁽³⁾ が実測値より $e_{\text{H}}^{(\text{Ni})} = -0.0005$ および $e_{\text{H}}^{(\text{Co})} = 0.004$ を, また的場, 郡司⁽⁴⁾ は $e_{\text{H}}^{(\text{Ni})} = -0.0018$ および $e_{\text{H}}^{(\text{Co})} = 0$ をそれぞれ示し, 本研究結果はこれらと比較的によく一致している。

Table 1 Effect of alloying elements on the activity coefficient of hydrogen in liquid iron, at 1600°C and 1200°C. (Interaction parameter: $e_{\text{H}}^{(\text{M})} = \partial \log f_{\text{H}} / (\% \cdot \text{M})$)

Alloying element	C	Si	Mn	Ni	Cr	Co	Mo	Al	S
References									
Ref. 2, 5		0.027							
〃 5		0.037	-0.04	0.002	-0.084	0.001	-0.05	0.029	0.048
〃 3				-0.0005		0.004			
〃 4				-0.0018		0			
Ref. 6, Aurther	0.05~0.07**								
Aurther	0.052*	0.038**	0.047**	-0.019	-0.031	0.005	-0.013	-0.006	-0.011

* 1550°C ** 1620°C

さらに三本木, 大谷⁽⁵⁾ は Fe-Ni 系, Fe-Co 系, Fe-Cr 系, Fe-Mo 系, Fe-Al 系および Fe-S 系についても, 相互作用係数と合金元素の原子番号との関係よりの推定から, それぞれ次の如く相互作用係数を $e_{\text{H}}^{(\text{Ni})} = 0.002$, $e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.084$, $e_{\text{H}}^{(\text{Co})} = 0.001$, $e_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = -0.05$, $e_{\text{H}}^{(\text{Al})} = 0.029$ お

よび $e_{\text{H}}^{(\text{S})} = 0.048$ とあたえている。これらの推定値に対して, 本結果はニッケル, アルミニウムおよび硫黄についてはマンガンの場合と同様逆の傾向を示している。

これらの相違については推定値自体の検討と, 非常に少量の水素量の差異を問題にしているため, さらに実験的にも検討を要する点があると考えられる。

V. 結 言

第 1 報に引続き同じ方法によつて熔鉄の水素の溶解度におよぼす珪素, マンガン, ニッケル, クロム, コバルト, アルミニウムおよび硫黄の影響について調べたが,

(1) マンガン, 珪素およびコバルトが共存すると熔鉄の水素溶解度は減少する。その度合はこの順序に小さくなる。またクロム, ニッケル, モリブデン, 硫黄の共存およびアルミニウムは熔鉄の水素溶解度を増大せしめる。その影響度合はこの順序に小さくなる。

(2) 本実験結果より熔鉄中の水素の活量におよぼすニッケル, クロム, コバルト, モリブデン, アルミニウムおよび硫黄の影響に関しては次の如き関係が得られた。

$$\left. \begin{array}{ll} \log f_{\text{H}}^{(\text{Si})} = 0.038 \cdot \% \text{ Si} & \text{Si} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Mn})} = 0.047 \cdot \% \text{ Mn} & \text{Mn} < 8\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Ni})} = -0.019 \cdot \% \text{ Ni} & \text{Ni} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = -0.031 \cdot \% \text{ Cr} & \text{Cr} < 5\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Co})} = 0.005 \cdot \% \text{ Co} & \text{Co} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = -0.013 \cdot \% \text{ Mo} & \text{Mo} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{Al})} = -0.006 \cdot \% \text{ Al} & \text{Al} < 6\% \\ \log f_{\text{H}}^{(\text{S})} = -0.011 \cdot \% \text{ S} & \text{S} < 5\% \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1620^\circ\text{C} \\ 1600^\circ\text{C} \end{array}$$

(3) 前報と本報告ならびに既往研究の結果より相互作用係数 $e_{\text{H}}^{(\text{M})}$ を比較すると次の如く (Table 1) なる。

終りに本研究の発表を許可せられた株式会社日本製鋼所室蘭製作所常務取締役皆川孝光氏ならびに研究推進ならびに指導された同所取締役副所長伊佐治勝利氏に厚く御礼申し上げます。また, 本研究の実験に従事された元同社員梁川保雄氏の努力に対し深甚な謝意を表する。

(6) K. T. Kurochkin, P. E. Nizhelskii & P. V. Umrikhm: Nauk. S. S. S. R. Otd. Tekhm. Nauk, Feb. (1957), 19.

(5) 三本木, 大谷: 学振 19 委 6078 (1960)。