

論 文

UDC 669.14-404 : 532.73 : 669.788 : 669.787

溶鉄の水素吸収速度および溶解酸素の影響*

長 隆郎**・高田 政記***・井上 道雄**

Rate of Hydrogen Absorption in Liquid Iron and Effect of Dissolved Oxygen

Takao CHOI, Masaki TAKADA, and Michio INOUE

Synopsis:

The rate of hydrogen absorption in the liquid iron stirred inductively were measured by the Sieverts method at constant pressures. The present measurement was carried out under a small interfacial area between the gas and iron melt by using a doughnut-shaped alumina plate on the melt in a narrow crucible.

The results show that the rates of hydrogen absorption are represented by the 1st order reaction and proportional to the square root of hydrogen pressure. The mass transfer coefficients, k_H , of hydrogen into liquid iron under the present inductive stirring could be calculated as $(19 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ cm/sec at 1600°C. This value was somewhat higher than those obtained by the literature probably because of the strong inductive stirring. It was found that it was also proportional to the 2/3 power of the diffusion coefficient, D_H , of hydrogen in liquid iron.

The effect of dissolved oxygen on the hydrogen absorption seemed to be negligible in the range of low oxygen contents of below 0.039% oxygen. The poisoning effect of surface active oxygen on the nitrogen transfer had been observed, but the similar effect was found in the case of hydrogen absorption.

1. 結 言

周知のごとく鉄鋼中の水素は凝固時の毛割れ,あるいは白点や遅れ破壊の原因となる有害元素であるがゆえに,鋼中の水素含有量の低減のため,近年種々の溶鋼処理が行なわれるようになった。製鋼造塊過程における水素吸収の防止あるいは溶鋼処理中の水素放出を適切に行なうには,基礎的な溶鋼および溶融合金の水素溶解度はもちろんのこと水素吸収あるいは放出に関する動力学的研究が重要であることはいうまでもない。溶鉄および溶融鉄合金の水素溶解度についてはすでに数多く研究され,最近はその測定精度もよくなり,水素の熱力学的挙動はかなり明らかにされている。一方溶鉄の水素吸収あるいは放出速度についてはかなり以前より注目され研究されてはいたが,水素の移動速度が速いためにいずれも十分なものとはいえなかつた。しかしながら,近年この速い移行速度を反応管内のガス圧の変化によつてとらえる定容 Sieverts 法が採用され,溶鉄中の水素の挙動もし

だいに明らかにされようとしている。それでもなおそれらの結果には測定条件の設定に起因した誤差が含まれている懸念があり,なお検討の余地が残されている。

この点に鑑み著者らはまず溶鉄の水素吸収速度をできるだけ精度よく測定する目的で測定方法に2,3の工夫を加えて実験を試みた。すなわち原理的には従来からの定圧 Sieverts 法によつていたが,溶鉄表面上にドーナツ型円板を浮かべ気液界面積を小さくするとともに,るつぽの形状を細長くして水素の移行速度を遅くして溶鉄の水素吸収速度およびこれに及ぼす酸素の影響を明らかにせんとした。

2. 従 来 の 研 究

従来溶鉄の水素吸収あるいは放出速度の測定は必ずしも多くはないが,諸研究者の測定結果のうち主として溶鉄に関する結果をまとめると次のようになる。

D. J. CARNEY ら¹⁾は改良した試料採取器により高周波誘導炉で溶解した試料を採取して分析し,1565°Cに

* 昭和50年4月5日本会講演大会にて発表 昭和51年2月17日受付 (Received Feb. 17, 1976)

** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 (現在 川崎製鉄) (Faculty of Engineering, Nagoya University)

おける溶鉄の水素吸収および放出速度を測定した。その結果、水素吸収および放出速度はほぼ等しく、また 5 min 以内に平衡に達することが明らかとなった。

また H. KNÜPPEL および F. OETERS²⁾ は高周波誘導溶解炉内の水素圧力を 50 から 1 Torr に、あるいは 190 から 31 Torr に減圧にしたときの圧力変化を測定して 1600°C における溶鉄の水素放出速度を求めた。その結果放出速度はいずれの場合にも 1 次反応式を満足するが気泡を伴うときの物質移動係数は気泡のないときの約 4 倍になることを示した。

W. M. BOORSTEIN および R. D. PEHLKE³⁾ はいわゆる Sieverts 装置を改良した定容法により反応管内の水素圧力変化を測定し、1600°C の溶鉄について水素吸収および放出速度を求め、それらの速度はともに液相内の水素の拡散速度に律速されるとともに、吸収速度は $\sqrt{p_{H_2}}$ に比例することを明らかにした。また誘導コイルとるつぼの間に厚さ 0.005~0.02 in の Mo-susceptor を挿入し、溶鉄の電磁攪拌を弱めて水素吸収速度を測定し、水素吸収過程は攪拌速度の低下とともにガス吸収理論でよく知られている浸透説からしだいに境膜説に従うようになることを明らかにした。なおこのほか水素吸収速度に及ぼす合金元素の影響をも測定している。

一方 W. M. SMALL⁴⁾ は溶融 Fe, Ni および Cu の水素吸収速度に及ぼす酸素および硫黄の影響を測定し、水素吸収速度は Cu-O 系を除き酸素や硫黄によって低下し、物質移動係数は (wt%O)^{2/3} あるいは (wt%S)^{1/3} に反比例すること、また酸素は硫黄よりも強く影響することを明らかにした。また Fe-O 系をみると水素吸収の活性化エネルギーは窒素吸収の場合と同様に酸素濃度の上昇とともに大きくなり、溶融金属の水素吸収速度は表面活性成分の濃度が高くなるにつれ物質移動律速から化学反応律速になると結論した。

K. SUZUKI および K. TANIGUCHI⁵⁾ は溶鉄の気液界面を 2 つに区切り、一方の界面より吸収され、もう 1 つの界面より放出される水素量を定量し、1540, 1560 および 1580°C における溶鉄の水素吸収および放出速度を測定した。その結果水素吸収速度は既往の研究結果と異なり、気液界面における化学反応速度 (2 次反応) によって律速され、一方放出速度は液相内の水素の拡散律速になることを示した。また水素放出の活性化エネルギーとして 7 kcal/mol を得た。

最近 H. BESTER および K. W. LANGE⁶⁾ も Mo-susceptor によって電磁攪拌を弱くした溶鉄について水素および窒素の吸収および放出速度を Sieverts 法によって測定した。ただし BESTER らの方法は BOORSTEIN らの方

法と異なり最大 9 mmHg の圧力差を生ずるたびに電磁弁が作動し、ガス貯蔵器よりガスを供給し、定圧下とほとんど同様な定容 Sieverts 法を採用した。このときの吸収量は各圧力差の累計によつて行なわれ、すべての反応速度を拡散律速とみなし 1 次反応式によつて取り扱った。その結果 50ppm 以下の酸素および硫黄濃度の純鉄においては 1600°C の物質移動係数は 500 mmHg 以下ならばガス圧に依存しないことを示した。また水素および窒素吸収の活性化エネルギーは拡散のための値に近いことも明らかにした。

以上のごとく溶鉄中への水素の吸収過程は溶鉄側の物質移動により律速されることはほぼ間違いないようであるが、溶鉄中の酸素や硫黄が果して窒素吸収の場合と同じように水素の移行に対して抵抗となるか否かについてはいまだ不明のことが多い。

3. 実験装置および方法

本研究の Sieverts の装置は既報⁷⁾ のものと同様であるが、反応管は Fig. 1 に示すように 2 重水冷式であり、測定中の水冷温度は 35±1°C に保つた。試料溶解用するつぼはマグネシアつぼ (日本化学陶業製 MG-12, 内径 17φ, 高さ 80 mm) を用い、溶鉄表面に浮かべるドーナツ型円板はアルミナ質 (日本化学陶業製 SSA-S, 16φ×6φ×5 mm) のものである。試料の加熱溶解は 35 KVA 高周波誘導溶解炉を用い、溶鉄の温度は上部の細

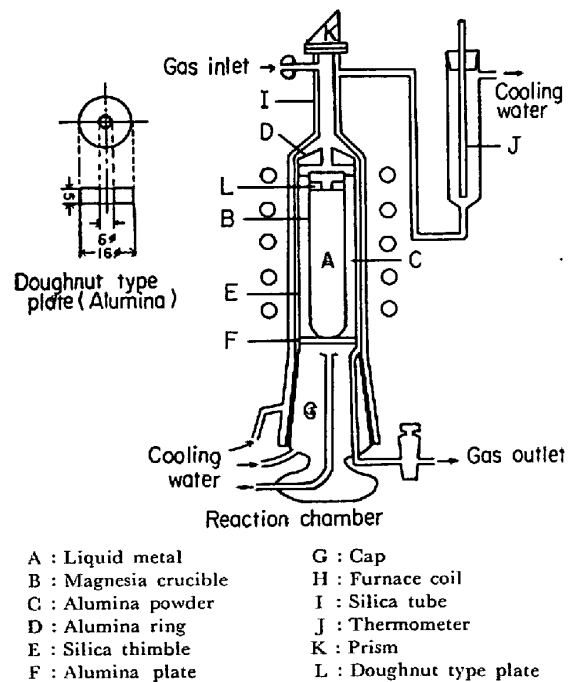


Fig. 1. Reaction chamber of Sieverts, apparatus and doughnut type plate on the melt surface.

Table 1. Chemical compositions of iron.

Elements	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
wt%	0.002	0.004	0.001	0.001	0.001	0.006	<0.001
Elements	Cr	Ti	V	Al	Co	N	O
wt%	<0.001	<0.005	<0.001	0.002	0.006	0.0021	0.0091

穴より光高温計にて測定した。ただし、その温度の補正は鉄の溶融温度の測定により行なつた。本実験に用いた鉄試料の組成は Table 1 に示す。

測定用試料の作製方法は約 100 g の試料を測定用つぼ内で加熱溶解し、真空下に保持して試料中に残留するガスをできるだけ放出除去し、その後つぼ中で一たん凝固する。次いで試料をつぼから取り出し、試料の外表面を研磨しこれを測定用試料とした。

実験操作はまずこの試料をつぼ内に装入し、その上に前記の円板をのせ反応管内にセットし、反応管およびガス定量部を排気する。その後真空中で加熱し、約 1000 °C で吸着不純ガスを除去した後、Ar 雰囲気下で溶解する。次にふたたび真空にし溶鉄を 1600 °C に保持した後 He (予備実験として窒素吸収速度を測定したが、その場合には Ar を使用した。) によつて hot volume を測定する。その後全系統を排気し、ビューレット内に水素を満ちし、第 1 回目の水素吸収速度を約 60 min 間測定した。この測定終了後、系内を He あるいは Ar 雰囲気として約 30 min 保持し、さらに排気して脱水素を行なう。その後再び第 2 回目の水素吸収速度の測定を行ないこれを本研究の実験結果とした。ただし Fe-O 系溶鉄の水素吸収の測定においては測定期間中の酸素濃度の変化を少なくするように第 1 回の 6~7 min 間の吸収測定にとどめた。なお分析用試料は一般には水素吸収速度の測定終了後に採取したが、Fe-O 系に関しては試料作製時にも採取した。また酸素濃度の定量はクーロメトリック法によつて行なつた。

4. 予備実験の測定結果および考察

前述のように本研究においては溶鉄表面に円板を浮かべて水素吸収速度を測定することにしたが、この方法は鈴木ら⁸⁾が溶鉄の脱窒および窒素吸収速度を測定する場合に用いたものである。

Fig. 2 は溶鉄表面に円板を浮かべたときの溶鉄の窒素吸収過程を示す。ただしここでは溶鉄を 100 g とし、吸収ガス量を標準状態に換算した。また破線によつて平衡値⁹⁾を示したが、0.0098%Q の場合にも窒素濃度が気相

と平衡するのに約 60 min を必要とし、円板を使用しないときの約 15 min より長い⁷⁾。この結果を従来の研究¹⁰⁾と同様に(1)式で表わされる 1 次反応式に適用して整理すると、Fig. 3 に示すように、いずれもよい直線関係が得られる。

$$\ln[(C_S - C_0)/(C_S - C)] = k_N \cdot (F/V) \cdot t \dots (1)$$

ただし、 C_S : 平衡濃度(%), C_0 : 初濃度(%), C : 時間 t の濃度(%), k_N : 窒素吸収の物質移動係数 (cm/sec), F : 界面積 (cm²), V : 体積 (cm³) とする。この直線の勾配より k_N の値を求め、円板を使用しないで求めた既報の値¹¹⁾とともに酸素濃度に対してプロットすると Fig. 4 のようになる。この中で◎印の値は円板を使用し

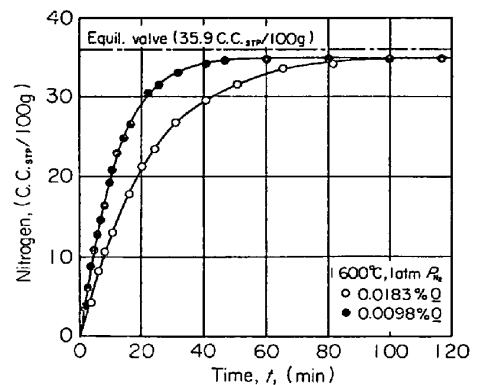


Fig. 2. Nitrogen absorption in liquid iron with doughnut type plate at gas-metal interface.

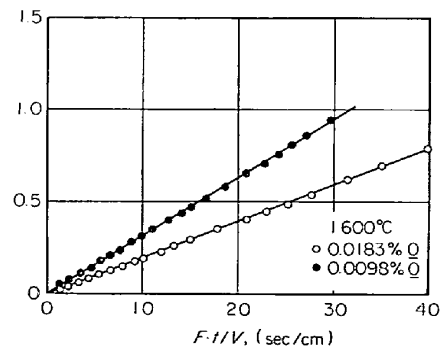


Fig. 3. Relationship between $\ln [(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ and Ft/V for nitrogen absorption in liquid iron.

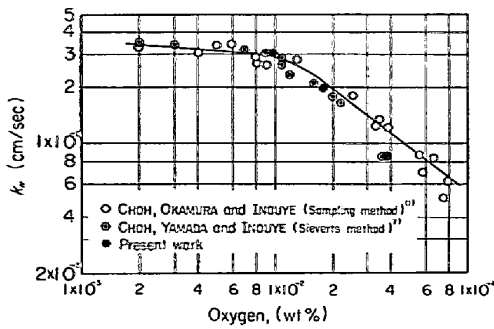


Fig. 4. Effect of oxygen content on the rate of nitrogen absorption in liquid iron at 1600°C.

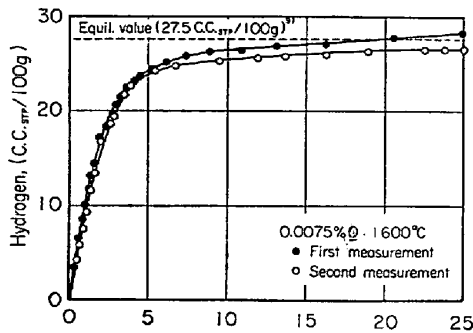


Fig. 5. Hydrogen absorption in liquid iron at 1600°C.

ないこと以外は本研究と同一条件下の Sieverts 法による結果であり、○印は本研究とは異なり 400 g の試料を内径 38φ のるつぼで溶解した Sampling 法による測定値を示す。これから明らかなように本研究の値 (●) はいずれの場合ともよく一致し、気液界面積を縮小するために円板を使用しても窒素吸収には何んらの影響もみられず、このことは水素吸収でも同様と考えられる。

5. 実験結果および考察

5.1 1 atm p_{H₂}, 1600°C における溶鉄の水素吸収速度

Fig. 5 は 0.0075% O の溶鉄を例にとり、前述の方法で 1 回目および 2 回目の水素吸収過程を示す。ここで吸収水素量を標準状態とし、100 g の溶鉄を対象にして表わしたが、1 回目の吸収量は学振の推奨平衡値 (破線)⁹⁾ を越えてなお増加の傾向を示し、溶鉄中に残存する酸素が $O + H_2(g) = H_2O(g)$ あるいは $O + 2H = H_2O(g)$ の反応により水素を消費していることが明らかとなった。しかしながら、2 回目の測定では水素濃度は吸収開始後約 20 min でほぼ平衡濃度に達し、この回には酸素による水素の消費は無視できるものとみなすことができる。なお念のため 3 回目の水素吸収も測定したが、2 回目と同一であることが確認できた。この結果を窒素の例と同じように (2) および (3) 式によつて整理すると Fig. 6

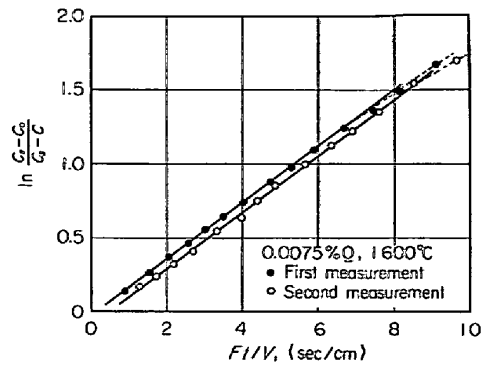


Fig. 6. Relationship between $\ln [(C_s - C_0)/(C_s - C)]$ and Ft/V in hydrogen absorption at 1600°C.

のようになる。

$$dC/dt = (F/V) \cdot k_H \cdot (C_s - C) \dots \dots \dots (2)$$

$t = t_0$ において $C = C_0$ とすると (3) 式をうる。

$$\ln [(C_s - C_0)/(C_s - C)] = k_H \cdot (F/V) \cdot t \dots (3)$$

ここで k_H は水素吸収の物質移動係数 (cm/sec) を表わす。

Fig. 6 の取り扱いにおいては 1 回目の測定結果に対する C_s の値としては学振の推奨平衡値を、2 回目には本研究で得た平衡濃度 (正確には最終濃度) を用いた。図から明らかなようにいずれの場合も (3) 式が満足され、BOORSTEIN らと同様に 1 次反応式が成立するとみなすことができる。なおさらに酸素濃度が 0.0051~0.0146% O の範囲の溶鉄についても同様の処理をすると、いずれも (3) 式を満足することが明らかとなった。すなわち水素濃度が (3) 式による解析範囲つまり平衡水素濃度の約 80% 以下で、なおかつ酸素濃度が 0.0146% O 以下ならば、酸素による水素消費速度は水素吸収速度に比較して無視しうるほど遅く、かつまた本実験における飽和溶解度の測定値はかなり学振の推奨平衡値に近いことから、いずれの値を用いても事実上 k_H の値には影響しない。また酸素濃度が 0.0051~0.0146% O の範囲での溶鉄の k_H の値を同様にして求めると Table 2 に示すようになる。すなわち k_H の値はこの範囲では溶鉄中の酸素濃度に依存せず平均して $k_H = 0.19$ cm/sec となる。また Table 2 の第 4 列に示すように測定用のるつぼにマグネシア (MG-12) およびアルミナ (SSA-S) を使用し、またるつぼ側壁の厚さが異なる条件下においても得られた k_H の値には事実上差異が認められない。この結果からるつぼ側壁を浸透する水素による吸収は溶鉄表面を通じたの吸収に比較し無視できるものとみなしてさしつかえない。なおこのほかに S. MAEKAWA および K. TANIGUCHI¹²⁾ も Fe-Ni 系溶融合金中における水素の拡散係数

Table 2. Mass transfer coefficients of hydrogen in liquid iron at 1600°C.

No.	Oxygen (wt %)	k_H (cm/sec)	Crucible
7	0.0051	0.185	MgO (MG-12) thickness of crucible : 2.0 mm
6	0.0056	0.185	
13	0.0075	0.190	
2	0.0087	0.200	
5	0.0098	0.200	
4	0.0120	0.188	
85	0.0146	0.190	Al ₂ O ₃ (SSA-S), thickness of crucible 2.4 mm
Average value		0.19±0.01	

を測定する際に、厚さ 2 mm のアルミナ隔離パイプ側壁が水素を通過しないことを確認した例もある。

5.2 溶鉄の水素吸収速度に及ぼす水素分圧の影響

次に反応管内の水素分圧を $p_{H_2} = 1.0 \sim 0.21$ atm に変化し、水素吸収速度に及ぼす水素分圧の影響を測定した。Fig. 7 はそのときの吸収過程を示すが、この測定結果より同様にして水素吸収速度を求めると、Fig. 8 に示すように吸収速度 dc/dt は $\sqrt{p_{H_2}}$ に比例することが明らかである。これは BOORSTEIN らと同様の結果である。

5.3 溶鉄の水素吸収速度に及ぼす温度の影響

次に必ずしも十分広い温度範囲とはいえないが、水素吸収速度に及ぼす温度の影響を 1570~1630°C の範囲で測定した。この結果より同様にして k_H の値を求め $\ln k_H$ と $1/T$ の関係を示すと Fig. 9 のようになる。これより活性化エネルギーの値として 12kcal/mol が得られたが、この値は BOORSTEIN ら³⁾の 5.5kcal/mol や BESTER ら⁶⁾の約 6.5kcal/mol に比較して大きい。また溶鉄中の水素拡散に関する活性化エネルギーの値 3.3~9.4kcal/mol よりもやや大きい¹³⁾⁻¹⁶⁾。もちろん本研究条件下では温度上昇とともに溶鉄の電磁攪拌も強くなる

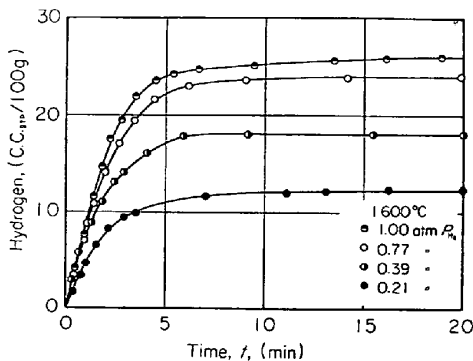


Fig. 7. Effect of pressure-of hydrogen on the rate of hydrogen absorption in liquid iron at 1600°C.

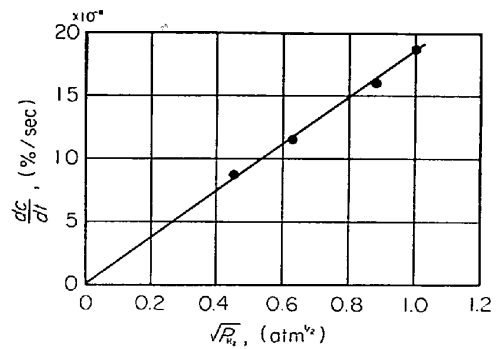


Fig. 8. Relationship between rate of hydrogen absorption in liquid iron and square root of hydrogen pressure.

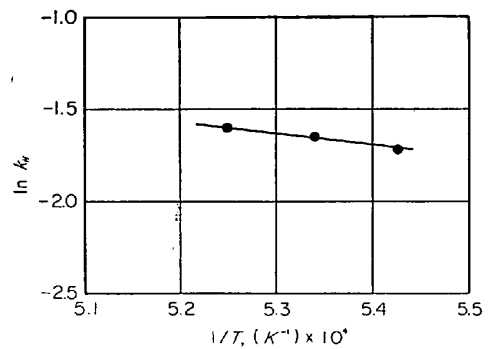


Fig. 9. Relation between $\ln k_H$ and $1/T$ for liquid iron.

ので、水素吸収速度も速くなり活性化エネルギーの値も見かけの上では大きくなることも考えられる。しかしながら本研究で得た値は溶鉄の水素吸収速度が溶鉄中の水素の拡散速度によつて律速されることを否定するほど大きいものとは思われず、むしろ拡散の活性化エネルギーの値に近い。したがつて溶鉄の水素吸収速度は 1 次反応式に従うとともに、 $\sqrt{p_{H_2}}$ に比例し、しかも活性化エネルギーの値が拡散の活性化エネルギーに近いことから考えて、本研究条件下の水素吸収速度は従来言われているように、やはり溶鉄内の水素の拡散過程によつて律速されると考えてさしつかえない。

5.4 本研究と既往の研究の比較

本研究で得た k_H の値を既往の主な測定結果と比較すると Table 3 のようになる。ここで水素吸収を中心にそれらの結果を比較検討してみよう。

5.4.1 溶鉄への水素吸収の物質移動係数

Table 3 に見られるように本研究で得た k_H の値はこれまでの諸研究者の測定結果のいずれの値より大きい値を示している。このように k_H の値がかなり測定者によつて相違する原因は簡単に速断することは危険であるが 1 つには各測定者が使用した試料の加熱炉、試料の形状および重量の違いにもとずく溶融金属の流動条件の差異

Table 3. Mass transfer coefficients of hydrogen in liquid iron obtained by several investigators.

Authors (Year published)	$k_H \times 10^2$ (cm/sec)	Method (Furnace)	Melt weight (g)	Dia. of crucible (cm)	Oxygen (wt %)
H. KNÜPPEL F. OETERS (1962)	9.1 (D) (1 600°C)	Constant volume method (I. F.)	4 000 8 000		0.0001
W. M. BOORSTEIN R. D. PEHLKE (1969)	10.8±0.7(A)* 11.2±1.0(D) (1 600°C)	Sieverts method (Constant volume) (I. F.)	100	31	0.00085
W. M. SMALL R. H. RADZIŁOWSKI R. D. PEHLKE (1973)	10~8 (A) (1 600°C)	Sieverts method (Constant volume) (I. F.)	100	19, 26, 29, 31	0.01
K. SUZUKI K. TANIGUCHI (1973)	1.04(D) : (1 580°C) 0.98(D) : (1 550°C)	Carrier gas method (R. F.)	175		
H. BESTER K. W. LANGE (1974)	1.5(A) (1 600°C)	Sieverts method (I. F. with Mo-sus- ceptor)			
T. CHOH M. TAKADA M. INOUE	19±1(A) (1 600°C)	Sieverts method (Constant pressure) (I. F.)	100	17	0.0050~ 0.0146

(A) : 吸収, (D) : 放出, (I. F.) : 高周波誘導炉, (R. F.) : 抵抗炉

* 速度定数に 100 g-melt, 31 mmφ-crucible の条件を適用した物質移動係数に換算したものの。

によると考えられる。すなわち抵抗炉を使用した Suzuki ら⁵⁾や高周波溶解ではあるが Mo-susceptor を使用した BESTER ら⁶⁾の値は熔融金属の攪拌速度が小さいために k_H の値が小さい。ところで高周波炉を用いた場合には熔融金属の攪拌速度はその他の条件が同一ならば高周波周波数 f の 1/4 乗に反比例し²⁾また境界層理論あるいはガス吸収理論によれば物質移動係数 k は流動速度 u の 1/2 乗に比例するので、結局 $k \propto f^{-1/8}$ の関係が得られる。つまり周波数を増加すると物質移動係数は小さくなる。次にるつぼの形状、コイルの巻数、高周波入力などは相違するが、試料重量 (約 100 g) が一致する本研究 (20kC) と BOORSTEIN ら (400kC) の高周波周波数を前述の関係に代入し、 k_H の値の違いを考えてみる。いまその相違を物質移動係数の比をもって示すと、その値は $k_{\text{Present}}/k_{\text{Boorstein}}=1.5$ となり測定結果より実際に得られる $k_{H,\text{Present}}/k_{H,\text{Boorstein}}=1.8$ に近い。このように周波数のみの立場からの概算ではあるが、本研究と BOORSTEIN らの k_H の相違を説明することができる。

またこのような物質移動係数の流動条件への依存は本来窒素吸収でも同様のことであるが、この場合には溶鉄中の表面活性成分、特に酸素濃度の影響が極めて大きいので、酸素濃度を低下して比較しなければならない。

5.4.2 吸収速度の測定の初期条件

一般に本研究のような 2 重水浴反応管を使用する条件

下では反応管内のガス種あるいはガス圧が変化すれば、これに応じて熔融金属から反応管への熱伝導も変動する。したがって反応初期にはその変動のため、反応管内のガス温度の分布、熔融金属の温度などが不安定になりやすい。既往の研究者³⁾⁴⁾⁸⁾はこのことを考慮し、吸収測定前に反応管内を任意の水素分圧 p_0 に保持し、その下で溶鉄中の水素濃度ならびに熱的な平衡状態を設定後、水素分圧を p^* に変化して吸収あるいは放出速度を測定した。たとえば水素吸収の場合の p_0 の値についていえば BOORSTEIN ら⁸⁾は約 50 mmHg, BESTER らは実験条件の詳細が不明のため論文より推測すると $p_0=50\sim 760$ mmHg, $p^*-p_0<500$ mmHg (大部分は $p^*-p_0<70$ mmHg である。)とした。いまこの条件下の吸収についてさらに詳細に検討すると、BOORSTEIN らは p^* として 760 mmHg をとっているが、 $p_0=50$ mmHg の平衡水素濃度は $p^*=760$ mmHg での値の約 25% に相当し、残る 75% の範囲で水素吸収を測定することになる。一方 BESTER らの $p^*-p_0<500$ mmHg での平衡水素濃度差は 760 mmHg の平衡値の約 60% であり、その範囲内においてのみ吸収速度を測定できる。もちろん初期条件の安定という点では既往の研究者のように初期に p_0 の水素雰囲気下で保持することが好ましいが、定容法において p^*-p_0 圧力幅を小さくすることは他に注意すべき問題を生ずる。すなわち Fig. 6 に示すように水素吸

収は平衡濃度の約 80% まで(3)式によつて表わされるが、これ以上では(3)式を満足しない。この点については佐野ら¹⁷⁾の熔融銀-酸素系に関する測定結果によつて、Ar-O₂ 混合ガスからの熔融銀の酸素吸収過程が p_{O_2} の低下とともに1次反応式から2次反応式に従うようになることが示されている。もちろんこの研究は水素吸収に関するものではないのでそのまま用い難いが、本研究結果から判断すると水素吸収を1次反応式によつて取り扱うためには初期圧を平衡からなるべく大きく隔てる必要があると思われる。

一方本研究でははじめに真空より 1atm p_{H_2} へと測定条件が変動し、前述の不安定因子が大ききことが懸念される。しかしながら本実験初期の反応管冷却水の温度変化を測定すると、吸収開始後水温は上昇するが、40~50 sec 後には 35°C で安定な状態が保たれることが確認できた。したがつてこの変動期間を過ぎれば反応管内でも熱的平衡状態がほぼ保たれていると思われる。ところで本研究のみならず従来の諸研究者の条件下においても程度の差はあれ、この不安定因子が避けられないが、ここで重要なことはその不安定期が水素吸収の動学的考察の対象期間の大半を占めないことである。この関係を Fig. 6 の測定結果によつて示すと、不安定期間の測定点は初期の2点にすぎず、本研究における初期の不安定因子の影響は比較的少ないとみなすことができる。

5.4.3 界面積と体積の比, F/V

次に溶鉄表面にドーナツ型円板を浮かべた本研究の測定条件が BOORSTEIN らの条件とどのような差異を示すか検討してみよう。いま本研究においてるつぼ側壁と円板の間隙も円板中央部の界面と同様にガス吸収に対して有効であるとみなし、溶鉄体積 (100 g) V から F/V の値を求めると $F/V=0.045 \text{ cm}^{-1}$ となる。一方 BOORSTEIN らの実験条件からはるつぼ内径 31 mm, 試料 100 g より同様に $F/V=0.53 \text{ cm}^{-1}$ がえられ、本研究の値はこれの約 1/12 にすぎない。したがつて本研究の測定条件は初期不安定期の測定結果を相対的に少なくする意味で好ましいものと思われる。

5.4.4 hot volume (反応管実容積)

溶鉄の水素吸収速度の測定の際に用いた hot volume の値は Fig. 10 に示すように p_{He} の低下とともに大きくなることが明らかである。したがつて定容 Sieverts 法による吸収過程においてはガス吸収の進行すなわちガス圧の低下が hot volume の増大を伴い、吸収速度は真の値より大きく見積られる。しかしながら実際に SMALL らの測定結果をみると、純鉄については全体の圧力減少量が約 40 mmHg であり、Fig. 10 より hot volume の

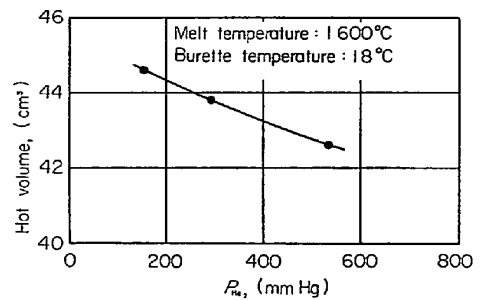


Fig. 10. Effect of pressure of helium on the value of hot volume in Sieverts' reaction chamber.

変化量を求めても約 0.25cc にすぎず影響は小さい。ただし極端に hot volume の値が小さく、また水素溶解度が大きい場合にはこれに伴う誤差も無視しえないものになる。いずれにしても本研究のような定圧 Sieverts 法には定容 Sieverts 法に随伴するそのような誤差は存在しないので、この意味ではむしろ有利である。

5.5 溶鉄の水素吸収と窒素吸収速度の比較

すでに酸素濃度が 0.0051~0.0146%_O の溶鉄については k_H の値として平均 $k_H=0.19 \text{ cm/sec}$ をえたが、これとほぼ同一条件下の同じ酸素レベルの窒素吸収では Fig. 4 に示すように $k_N=0.03 \text{ cm/sec}$ となり両者の比を取ると $k_H/k_N=6.3$ が得られる。一般に液体のガス吸収における物質移動係数 k は浸透説で示すと $k=2\sqrt{D/\pi t_e}$ (ただし D : 拡散係数, t_e : 接触時間) により、また境膜説では $k=D/\delta$ (ただし δ : 境膜の厚さ) となるが、いま k_H/k_N の比を浸透説の立場からみると結局水素および窒素の拡散係数のみの $(D_H/D_N)^{1/2}$ となり、境膜説では D_H/D_N となる。いまこれらの関係に拡散係数の値 $D_N=(0.92\pm 0.1)\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}^{18)}$, および $D_H=14.3\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}^{14)}$ を代入すると、 $(D_H/D_N)^{1/2}=3.9$ および $(D_H/D_N)=15.5$ が得られ、前述の 6.3 という値はこの中間の値になる。つまり本研究条件下における水素吸収速度をいわゆる浸透説あるいは境膜説のいずれか一方によつて直に示すことは困難であり、逆に $(k_H/k_N)=(D_H/D_N)^n$ より n の値を求めると $n=0.67\approx 2/3$ となる。これより $k_H\propto D_H^{2/3}$ の関係が成立するとみなすと吸収速度を境界層理論あるいは j 因子の取扱いによつて解析できる。しかしながらこの点については今後さらに水素拡散係数、表面張力あるいは動粘度の異なる種々の熔融鉄合金について水素吸収速度を測定し検討を加えてみたい。

5.6 溶鉄の水素吸収速度に及ぼす酸素の影響

5.6.1 水素吸収過程と酸素の影響

Fe-O 系に関する限り水素吸収を長時間にわたつて測

定しても、それは溶鉄中酸素による水素の消費を測定することになるので、この系に関しては水素吸収時間を始めの 6~7 min 間に限定した。Fig. 11 はこのうち初期の 200 sec 間の典型的な水素吸収過程を示すが、このほか Fig. 5 で示した 0.0075% O の低酸素の場合を破線によつて表わした。この結果に (3) 式を適用するのに必要な平衡濃度の値は学振の推奨値⁹⁾ (1600°C : 27.5cc/100 g) および H. SCHENCK および H. WÜNSCH¹⁹⁾ が求めた相互作用係数 $\epsilon_H^{O} 52.4$ より算出した。Fig. 12 はこの方法で求めた (3) 式の関係を示すが、いずれも 1 次反応式を満足し、また 0.0075% O の場合(破線)と比較しても明らかなように物質移動係数に及ぼす酸素の影響は小さく窒素吸収の場合とは趣を異にする。

5.6.2 従来の水素および窒素吸収速度に関する測定結果と本研究結果との比較

表面活性成分を含む溶鉄の水素および窒素吸収速度を比較するために Fe-O 系溶鉄および Table 2 に示した k_H の値, SMALL ら⁴⁾ の Fe-O および Fe-S 系の k_H の

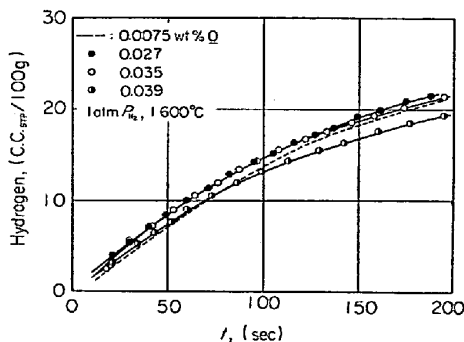


Fig. 11. Effect of oxygen content on the rate of hydrogen absorption in liquid iron at 1600°C.

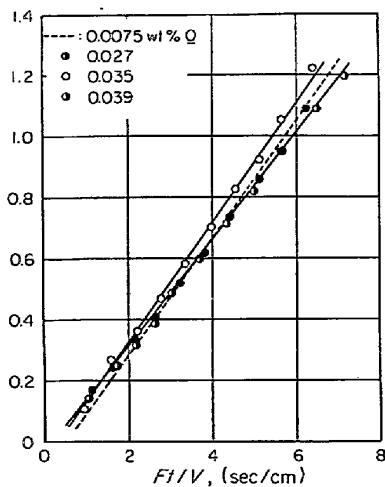


Fig. 12. Relationship between $\ln [(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ and Ft/V in hydrogen absorption in Fe-O melts.

値さらには著者ら¹⁰⁾¹¹⁾の Fe-O および Fe-S 系の k_N の値を酸素あるいは硫黄濃度に対して両対数軸にとつて Fig. 13 に図示した。それによれば本研究の k_H の値は SMALL らの結果と異なり酸素によつて低下しないことが明らかである。また窒素吸収についていえば Fe-O および Fe-S 系の k_N の値は若干相違するが酸素あるいは硫黄濃度が約 0.04% に達すればともに直線的に低下し、両系の窒素吸収機構は本質的には相違しないとみなしてよい。一方 SMALL らによる k_H の挙動をみると Fe-O および Fe-S 系によつて水素吸収機構が本質的に異なるかのように大きな差があり、この結果が果してどのような理由によるものか理解し難い。いずれにしても SMALL らの Fe-O 系を除けば水素吸収速度に及ぼす酸素および硫黄の影響は窒素吸収の場合より小さい。

5.6.3 気液界面における H₂O および H₂S の生成ならびに水蒸気の凝縮の影響

次に水素吸収の間における溶鉄中酸素あるいは硫黄および気液界面で生成する H₂O(g) あるいは H₂S(g) の影響について明らかにしてみる。まず本実験装置の反応管冷却水温度が実験中約 35°C に保持されていることに注目し、飽和水蒸気圧を求めると約 0.055 atm p_{H_2O} となる。また全圧 1 atm の雰囲気下で溶鉄中酸素と平衡する H₂-H₂O 混合ガス中の p_{H_2O} の値は酸素濃度の増加とともに増大し、0.017% O 以上ではこの 0.055 atm p_{H_2O} を上まわり、したがつてこの酸素濃度以上では水素による脱酸反応が速ければ水素吸収の途中より水蒸気の凝縮が生ずることになる。そこで次に溶鉄の水素による脱酸速度の観点より水蒸気の発生量について検討してみよう。

さきに伊藤および佐野²⁰⁾は高周波誘導攪拌された溶鉄の Ar-H₂ 混合ガスによる脱酸速度を測定し、その速度は p_{H_2} に比例することを明らかにしたが、ここで得られた物質移動係数 k_O を 1 atm p_{H_2} に外挿すると 0.015

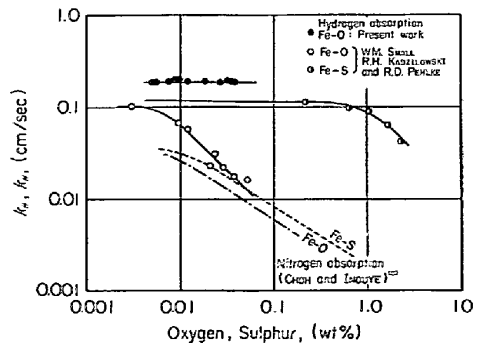


Fig. 13. Effects of surface active elements on the rate of hydrogen and nitrogen absorption in liquid iron at 1600°C.

cm/sec となる. この測定結果は 800~1600cc/min のガス気流中であり本研究のように気相がよんだ条件下で得られたものではないので, この結果を直接本研究に適用することは問題であるが, ここでは H_2O および H_2S の発生速度を比較するためにこの結果を利用することにした. まず水素気流中の脱酸過程を近似的に界面反応または液相内の酸素の拡散速度によつて律速されると仮定するとともに逆反応を無視し, 溶鉄内の酸素濃度を(4)式によつて表わすことにする.

$$[O\%] = [O\%]_0 \exp[-k_O \cdot (F/V) \cdot t] \dots\dots (4)$$

ただし $[O\%]_0$ は初期濃度(%)を示す. また反応管内の水蒸気圧は発生した $H_2O(g)$ 量の hot volume に対する比によつて表わす. ここで水蒸気が 0.055 atm に達する反応時間を求めてみると, 初濃度が 0.0186%O の場合には 115sec であり, 酸素濃度は 0.0174%O となる. 一方高酸素の 0.0388%O の場合にはそれぞれ 77sec および 0.0366%O となり, 高酸素になるほど短時間で飽和蒸気圧に達する.

同様に日野ら²¹⁾の Ar- H_2 混合ガスによる溶鉄の脱硫速度に関する測定結果より H_2S の挙動について考察してみる. 日野らによればガス流速 1500cc/min での脱硫速度は硫黄濃度と p_{H_2} に比例し, 1atm p_{H_2} での物質移動係数 k_S は 1×10^{-4} cm/sec となる. いま脱硫過程を Fe-O 系と同様に(5)式によつて表わし, 反応管内の

$$[S\%] = [S\%]_0 \exp[-k_S \cdot (F/V) \cdot t] \dots\dots (5)$$

硫化水素分圧 p_{H_2S} が溶鉄中の硫黄濃度と平衡するのに要する反応時間を求めることにした. それによれば初濃度 $[S\%]_0 = 0.02\%S$ の場合の反応時間は 38sec, 0.5%S では 36sec となり, Fe-O 系の場合よりも短時間で平衡状態に達する. また $H_2S(g)$ は $H_2O(g)$ と異なり凝縮しないので水素雰囲気下の酸素および硫黄の挙動は根本的に相違する. すなわち Fe-O 系では飽和水蒸気圧到達後は $H_2O(g)$ が凝縮するために H_2O-H_2-O 間の平衡状態は成立せず, 酸素濃度は気相と平衡する 0.017%O まで低下する. 一方このときの気液界面をみると 0.017%O 以下では本来吸着酸素量自身が少なく, また 0.017%O 以上でも気相は飽和蒸気圧に達しているが, 吸着酸素は水素によつて継続的に除去されて少ないものと推察できる. これが水素吸収速度に及ぼす酸素の影響が小さい原因であろう. また Fe-S 系においては H_2S は凝縮しないので平衡到達後は溶鉄中の硫黄濃度は変化せず, Fe-S 系溶鉄の水素吸収速度は硫黄濃度の増加とともに低下すると思われる. しかしながら平衡状態に達しても $H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$ の正逆両方向の反応つまり気液間の硫黄原子の交換反応は進行しているため, N_2 や Ar

などの雰囲気下の場合ほど硫黄の毒作用効果は強いとは考えられない. 実際に Fig. 13 によれば硫黄の影響は水素吸収よりも窒素吸収の場合が顕著であり, また SMALL らによる Fe-S 系溶鉄の k_H の挙動をみても硫黄が単分子吸着層を形成する濃度, 約 0.03%S に達しても硫黄の影響は小さい.

次に SMALL らの Fe-O 系溶鉄の測定結果について水蒸気の凝縮の観点より考察してみよう. 彼らは彼らのデータの解析に際し, 最終圧力を用いているが, 本実験条件にあてはめて考えると 0.017%O 以上では前述のごとく水蒸気が凝縮する可能性があり, したがつて真の平衡圧より低い値を示すことにならう. またこの平衡圧から求めた k_H の値は低値を与えるはずである. しかも, そのような傾向は酸素濃度の増加により一層強くなるので, みかけの上では SMALL らが示したように k_H の値が酸素濃度の増加とともに低下するようになる.

5.6.4 Fe-O 系溶鉄の水素吸収の律速段階

T. EMI および R. D. PEHLKE²²⁾は Ar- O_2 , N_2-O_2 および He- O_2 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収速度を気相内抵抗の大きい Sieverts 法により測定し, 速度定数 K の値は Ar, N_2 および He の濃度の上昇とともに低下することを示した. 一方本研究においては k_H の値が酸素の影響を受けないので水素吸収期間中の酸素濃度の変動は問題にならないが, 発生する水蒸気量が最高 5.5%にも達するので, 水素吸収速度に及ぼす気相内の水蒸気の影響を明らかにしなければならない. そこで反応管の冷却水温度を 35°C および 54°C に保持し, 水蒸気圧つまり反応管内の気相内の水蒸気による抵抗を変化したときの水素吸収速度を求めることにした. Fig. 14 はこのときの水素吸収過程を(3)式の関係に適用した結果を示すが, 35°C の場合に対して約 3 倍の水蒸気圧をもつ 54°C の場合にも直線関係が成立し, なおかつ同一直線で表わされるので, 物質移動係数も同じ値を示す. ここでもしも気相内に大きな抵抗が存在するならば, その抵抗は溶鉄からの水蒸気発生量つまり時間の関数となり, (3)式の関係は成立し難く, また k_H の値は冷却水の温度に依存することにならう. しかしながら Fig. 14 に示すように本研究条件下においては水素吸収期間中の水蒸気発生量が少ないためにそのようなことはなく, 水素吸収に及ぼす気相内の抵抗は極めて小さいとみなすことができる. また前述のように酸素あるいは硫黄濃度がいわゆる吸着単分子膜を形成するとみなされる約 0.03%に達しても水素吸収速度はほとんど低下しないので, これを化学反応律速と考えることもできない. したがつて本研究の測定範囲についていえば Fe-O 系溶鉄の水素吸収

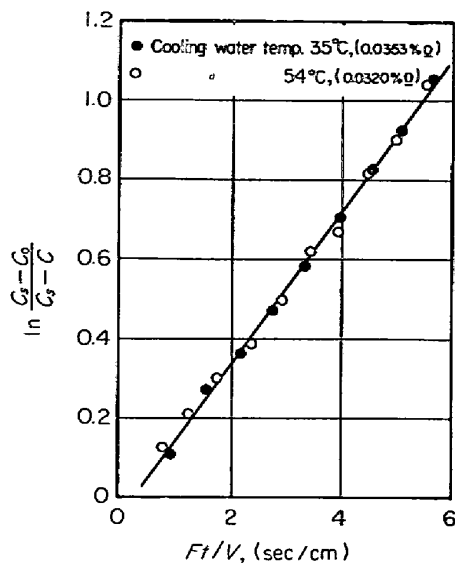


Fig. 14. Effect of water vapour on the rate of hydrogen absorption in liquid iron at 1600°C.

速度も液相内の水素の拡散速度によつて律速されているとみなすことができる。

なお、本研究結果から判断すると、一般に溶鉄-気相間の反応速度に及ぼす表面活性成分の影響は決して同じではなく、界面において生ずる相互の反応いかんによつて効果が異なると考えることができる。

6. 結 言

定圧 Sieverts 法により溶鉄の水素吸収速度を測定した。その際実験の測定精度をあげるために気液界面にドーナツ型円板を浮かべて界面積を小さくし、さらなるつぼを細長くして事実上水素吸収速度を遅くするように試みた。実験結果を総括すると次のとおりである。

1) 高周波誘導攪拌の下での溶鉄の水素吸収の物質移動係数 k_H は 1600°C において $k_H = (19 \pm 1) \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ が得られた。

2) $p_{H_2} = 0.21 \sim 1.0 \text{ atm}$ の範囲における水素吸収速度は $\sqrt{p_{H_2}}$ に比例する。

3) 水素吸収のための活性化エネルギーとしては 12 kcal/mol が得られた。

4) 溶鉄の水素吸収速度は溶鉄内の水素の拡散律速とみなすことができるが、物質移動係数 k_H は水素の拡散係数 D_H の 2/3 乗にほぼ比例し、境界層理論あるいは j 因子による取扱いが一応可能であることを示唆するものとみなした。

5) 溶鉄中の酸素が 0.039%O 以下ならば物質移動係

数 k_H は酸素濃度に依存せず、水素吸収過程における表面活性酸素の毒作用は窒素吸収の場合ほど強くないことが明らかとなった。

6) Fe-O 系溶鉄についても水素吸収速度は溶鉄内の水素の拡散律速とみなすことができた。

文 献

- 1) D. J. CARNEY, J. CHIPMAN, and N. J. GRANT: Trans. AIME, 188(1950), p. 404~413
- 2) H. KNÜPPEL u. F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 726~743
- 3) W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: Trans. AIME, 245(1969), p. 1843~1856
- 4) W. M. SMALL, R. H. RADZIŁOWSKI, and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 4(1973), p. 2045~2050
- 5) K. SUZUKI and K. TANIGUCHI: The Fourth Japan-USSR Joint Symposium Physical Chemistry of Metallurgical Processes, 1973, p. 167~176
- 6) H. BESTER and K. W. LANGE: Proceedings of the Fourth International Conference on Vacuum Met., (1973), p. 62~66
- 7) 長, 山田, 井上: 鉄と鋼, 62(1976), p. 334~343
- 8) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 877~886
- 9) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会第 19 委員会, 日刊工業新聞社, p. 157 ($1/2N_2 = \underline{N}$), p. 147 ($1/2H_2 = \underline{H}$)
- 10) 長, 井上: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393~1406, 54(1968), p. 19~34
- 11) 長, 岡村, 井上: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1176~1182
- 12) S. MAEKAWA and K. TANIGUCHI: Proceedings ICSTIS, Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), Part I, p. 559~561
- 13) O. NYQUIST: Jernkont. Ann., 152(1968), p. 61~66
- 14) P. J. DEPUYDT and N.A.D. PARLEE: Met. Trans., 3(1972), p. 525~532
- 15) N. M. EL-TAYEB and N.A.D. PARLEE: Trans. AIME, 239(1967), p. 1345~1351
- 16) M. Y. SOLAR and R.I.L. GUTHRIE: Met. Trans., 2(1971), p. 457~464
- 17) 佐野, 森, 松島, 鈴木: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254~266
- 18) 井上, 小島, 長, 上川, 山田: 鉄と鋼, 59(1973), p. 205~213
- 19) H. SCHENCK and H. WÜNSCH: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 779~790
- 20) 伊藤, 佐野: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 626~630
- 21) 日野, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 62(1976), p. 33~42
- 22) T. EMI and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 6B(1975), p. 95~101