

溶鋼の水素吸収ならびに放出速度について*

鈴木 是明**・谷口 晃造***

Kinetics of the Hydrogen Desorption and Absorption of Molten Steel

Koreaki SUZUKI and Kozo TANIGUCHI

Synopsis:

The rate of hydrogen absorption in liquid steel heated by an electric resistance furnace was measured by using an entirely different method from the conventional Sieverts' method or sampling method.

The experimental conditions were selected not to be influenced by flow rates and the composition of carrier-gas, and the depth of immersion pipe into the melt. The values of apparent mass transfer coefficients of hydrogen in liquid steel, which were obtained from the desorption process, are as follows;

$$k_m = 1.04 \times 10^{-2} \text{ cm/sec at } 1580^\circ\text{C}$$

$$k_m = 0.98 \times 10^{-2} \text{ cm/sec at } 1550^\circ\text{C}$$

The possible rate controlling step for absorption and desorption stages was discussed, and the results are summarized as follows;

- 1) The rate of hydrogen absorption into liquid steel is controlled by chemical reaction at the steel-gas interface.
- 2) The rate of hydrogen desorption is controlled by the mass transfer of hydrogen atoms in the boundary layer of liquid steel, and the activation energy is approximately 7 kcal/mol, which nearly agrees with the order of activation energy of diffusion of hydrogen in liquid steel.

1. 緒 言

鉄鋼中の水素は、毛割れ、白点、水素脆性の原因となる有害元素であることはいうまでもないところであり、製鋼段階における溶鋼中の水素含有量の低減が望まれ、種々の溶鋼脱ガス処理が行なわれている。脱ガス処理中の脱水素、あるいは、製鋼造塊過程における水素吸収を正確に把握するためには、基礎的な溶鋼の水素溶解度はもちろんのこと、水素の吸収、あるいは、放出に関する動力学的な研究が重要である。

溶鉄中における水素の溶解度、およびこれに及ぼす諸成分の影響については、すでに数多くの研究があるが、動力学的な挙動に関しては、溶鋼-窒素系における多くの研究と比較すると、その研究例は少ない。従来のガス-メタル間反応に関する研究の主体は、反応速度の律速段階の解明を目的としたものが多いが、実験方法により、得られる結果も異なる場合が多い。

本研究は、従来用いられているサンプリング法や、

Sieverts 法とは全く異なる方法を用いて、溶鋼の水素吸収、ならびに、放出速度を比較的簡便な方法で連続的に測定した。またその結果にもとづき、吸収、ならびに、放出過程の律速段階を考察したものである。

2. 実験方法

2.1 供試溶鋼成分

供試溶鋼組成を Table 1 に示す。試験母材は 5 kg の高周波大気溶解炉を用いて電解鉄を溶解し、Si で脱酸した後、C を 0.20~0.30% の範囲で調整した Fe-C-Si 系合金である。

2.2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。実験炉は自家製の雰囲気調整可能なエレマ炉で、試料はアルミナルツボ(外径 35 mm, 内径 30 mm, 高さ 50 mm) 中で溶解される。浸漬パイプは再結晶アルミナ製(外径 12 mm, 内径 9 mm) で、その先端にはジルコン粉末をアラシムセメントで混合して作った自家製の蓋をとりつけてあ

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会, 5 月日ソ製鋼物理化学シンポジウムにて発表 昭和 50 年 8 月 18 日受付 (Received Aug. 18, 1975)

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博 (Research Center, Muroran Works, The Japan Steel Works, Ltd.)

*** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 (Research Center, Muroran Works, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-machi Muroran 051)

Table 1. Chemical compositions of molten steel (%)

C	Si	Mn	P	S	Total oxygen
0.26	0.35	tr	0.005	0.003	0.0176

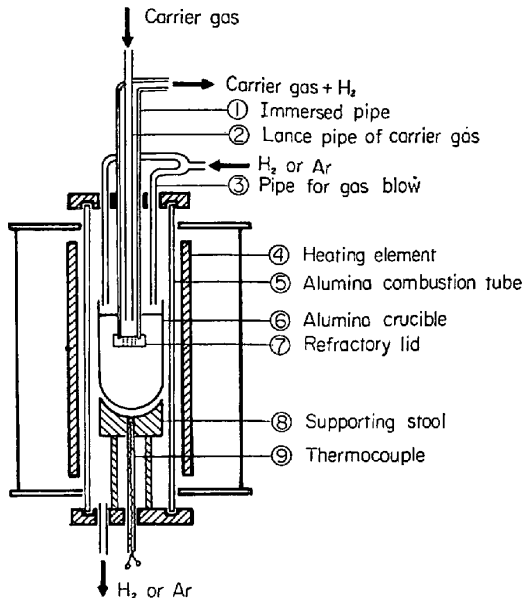


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

る。この耐火製蓋には小孔(径1 mm, 個数3)があけられているが、水素の放出は浸漬パイプの全断面について均一に起こると仮定している。小孔は溶鋼が浸漬パイプ内に入つてこない程度で、できるだけ溶鋼がキャリアガスと直接、接するようにするためにつけられたものである。

浸漬パイプの中には、さらに、キャリアガス吹きつけパイプ(再結晶アルミナ製, 外径6 mm, 内径4 mm)が挿入されており、浸漬パイプ下端から放出される水素をキャリアガスにのせてガスクロマトグラフに送るようになってい。キャリアガスとしては、Ar+CO (80% Ar+20% CO) を用いた。

2.3 実験操作

Ar 雰囲気です料 175 g を溶解し、約 30 min 間、実験温度に保持した後、雰囲気調整用吹きつけパイプ(Fig. 1 ③)を通じて溶鋼表面に水素 ($P_{H_2} = 1 \text{ atm}$) を吹きつける。吹きつけ開始後、約 2 min で浸漬パイプ内の溶鋼表面から放出される水素をキャリアガスにのせてガスクロマトグラフに送り、測定を開始する。その後、5 min ごとにキャリアガス中の水素量が増加してゆく状態を測定する。測定開始後、20~30 min でキャリアガス中の

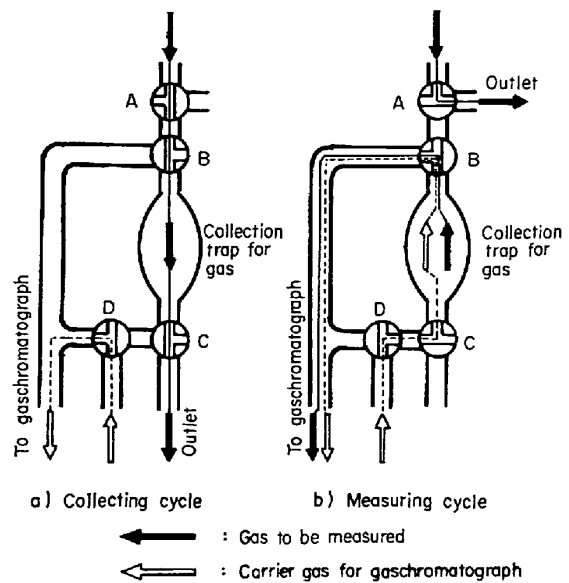


Fig. 2. Schematic diagrams of gas sampler.

水素量は一定値を示すようになり、定常状態に達する。一定水素量を示すようになってから、約 20 min 間保持した後、雰囲気調整用吹きつけパイプの水素を Ar に切替える。切替え後、約 2 min で再び測定を開始し、キャリアガス中の水素量がしだいに減少してゆく状態を測定する。

2.4 ガスクロマトグラフによる水素の定量

本実験において水素の定量に用いられたガスクロマトグラフの吸着剤はモレキュラーシーブ 5A, キャリアガスは Ar である。

浸漬パイプの先端から放出される水素を含むキャリアガスは、Fig. 2 に示すような自家製ガスサンプラーとガラス管回路によつて、ガスクロマトグラフに導入される。被検出ガス(キャリアガス+ H_2)は、通常、Fig. 2 (a)のように、コック④、⑤を経てガスサンプラーを通過し、さらにコック⑥を経て系外に放出されている。このような状態で、コック④、⑤、および、⑥を Fig. 2 (b)のように操作することにより、ガスサンプラー中の被検出ガスを瞬間的にカットする。この際、実験炉からの被検出ガスは、コック④から系外に放出されているため、浸漬パイプ内溶鋼表面からの水素の放出に対しては何ら影響を与えるものではない。瞬間的にガスサンプラー中に捕集された被検出ガスは直ちにコック⑥を操作することによりガスクロマトグラフのキャリアガス(Ar)にのせてガスクロマトグラフに導入され、ガスサンプラー中に存在していた水素量が定量される。測定終了後、コックを Fig. 2 (a) のように戻し、ガスサンプラー中に被検出ガスが通過している状態で次の測定にそなえる。

Table 2. Experimental conditions

Gas	Composition of gas	Lance height	Flow rate cm ³ /min
Carrier gas in immersed pipe	① 100%Ar, ② 80%Ar+20%CO	5 mm	30, 50, 80
Blowing gas for furnace atmosphere	H ₂ (1 atm) or Ar(1 atm)	5 mm	60, 80, 100

Depth of immersion pipe: 10 mm, 15 mm, 20 mm

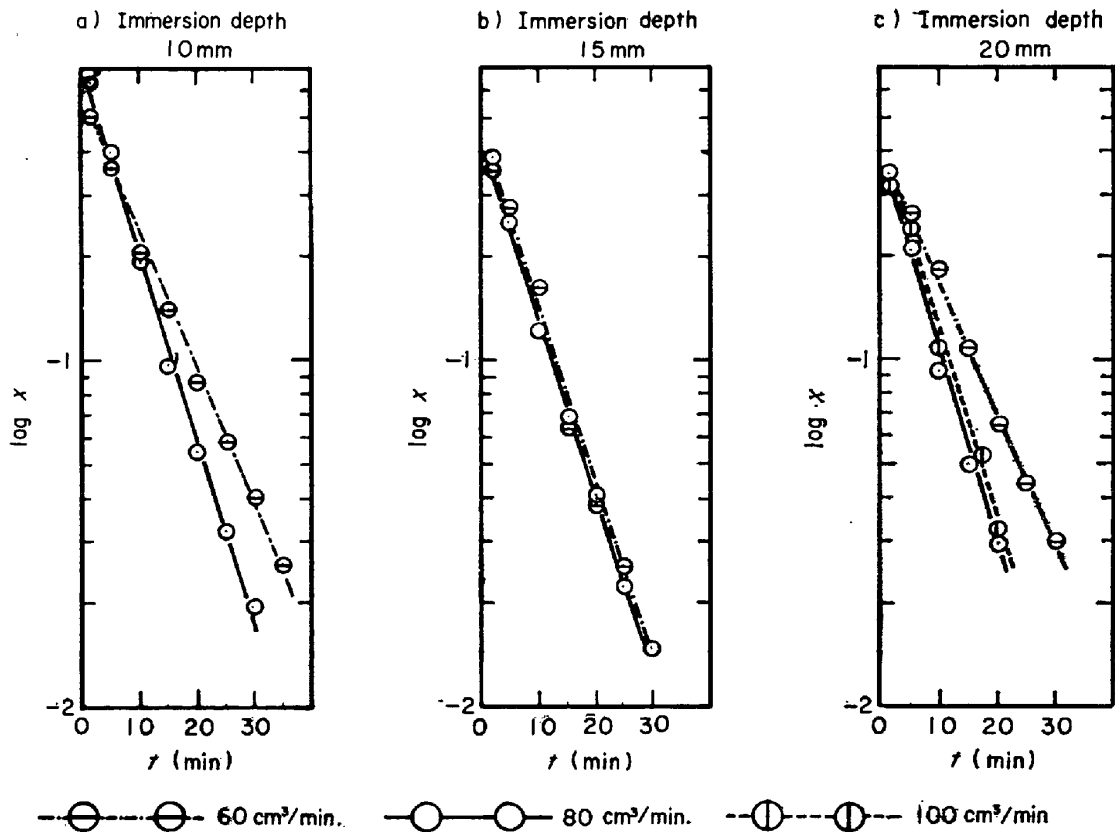


Fig. 3. Influence of the flow rate of Ar blowing on the amount of desorped hydrogen (x) measured by gaschromatograph for various immersion depth. (Experimental temperature : 1580°C)

2.5 実験条件の検討

2.5.1 浸漬パイプ

溶鋼中に浸漬する浸漬パイプは再結晶アルミナ製であるが、このパイプは熱電対保護管として用いられる一端を封じた市販品の先端を切り落として使用した。パイプ壁を通じた水素の出入りのチェックは、先端を封じたままのパイプを実験条件を同一にして溶鋼試料中に浸漬し、ガスクロマトグラフによつてパイプ中の水素を測定することによつて行ない、水素の浸透のないことを確認した。したがつて、本実験に使用した浸漬パイプに対して、パイプの壁を通過する水素はないものとみなしてもよい。

2.5.2 ガス吹きつけ条件ならびに浸漬深さ

雰囲気調整用ガス、あるいは、浸漬パイプ中に流すキ

ャリアガスの物質移動過程が溶鋼の水素吸収、ならびに放出過程に対する律速段階にならないようにするため、十分なガスを吹きつけてやる必要がある。浸漬パイプ中のキャリアガスについては、キャリアガスが Ar であつても Ar+CO であつても測定値に差がないこと、吹きつけ高さが 5 mm の場合、ガス流量が 30 cm³/min 以上ならばキャリアガスによつてガスクロマトグラフに送り込まれる水素量 (x) から(1)式あるいは(2)式によつて計算される放出速度の経時変化に差がないことが確認された。この場合、雰囲気調整用ガスの流量は 80 cm³/min、吹きつけ高さ 5 mm、浸漬パイプの浸漬深さは 20 mm である。一方、雰囲気調整用ガスの条件ならびに、浸漬深さは浸漬パイプのキャリアガスを、Ar+CO ($P_{CO}=0.2$)、流量を 30 cm³/min、吹きつけ高さ 5 mm

の一定条件下で流量を 60~100 cm³/min の範囲で、また浸漬深さを 10, 15, 20 mm に変化させて検討した。検討事項を一括して Table 2 に示す。このうち、雰囲気調整用として Ar を流す場合における検討結果の一部を Fig. 3 に示す。Fig. 3(c) に示すように浸漬深さ 20 mm の場合、ガス流量を 80 cm³/min 以上にすると流量の変化が測定値の経時変化に影響をおよぼさないことから、この条件を雰囲気調整用のガス吹き付け条件とした。Fig. 3(a), (b) に浸漬深さ 10 mm ならびに 15 mm の場合に対する検討例を示したが、これらの深さに対しては十分な条件を見出すに至っていない。

以上のような検討により、実験条件として、浸漬パイプ中のキャリアガスとして Ar+CO (P_{CO}=0.2) の混合ガスを用い、流量は 30 cm³/min とした。また雰囲気調整用ガスの流量は 100 cm³/min、浸漬パイプの浸漬深さは 20 mm とした。また実験温度としては、エレマ炉の加熱能力の制限から、1540°C, 1560°C, 1580°C の三段階とした。

3. 実験結果

ガスサンプラー (体積 V_G: 10 cm³) 中に存在する水素量 (x: cm³) を一定時間ごとにガスクロマトグラフによつて測定した結果を Fig. 4 に示す。

雰囲気調整用パイプから 1 atm の水素を溶鋼表面に吹きつけている段階においては、キャリアガス中の水素量 x (cm³) は時間とともに図のように増加し、約 20 min 程度で一定となる。その後、雰囲気調整用ガスを Ar に切り換えると、log x は時間に対して直線的に減少する。

x が増加する第 1 の段階は、溶鋼中に水素が吸収され、溶鋼中の水素濃度が増加することにより放出水素量

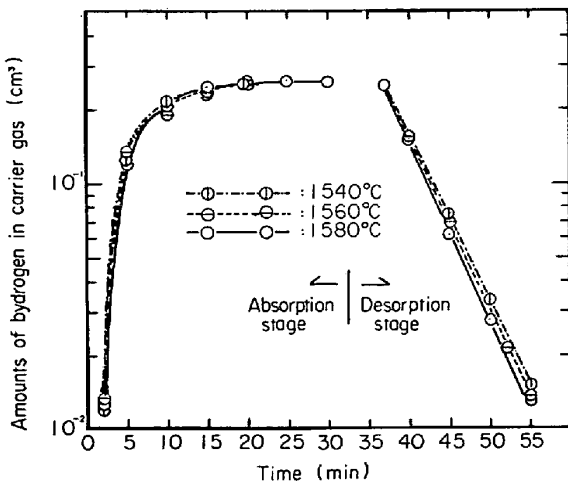


Fig. 4. Amounts of hydrogen in carrier gas with time.

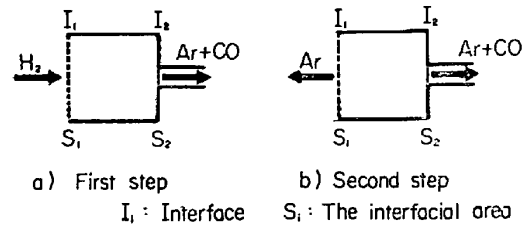


Fig. 5. A model of gas/metal system.

が増加する過程 (吸収過程) であり、第 2 の x が減少する段階は、溶鋼中の水素濃度が減少することにより放出水素量が減少する過程 (放出過程) である。

各段階におけるガス/メタル間の関係を図示すると Fig. 5 のようになる。すなわち雰囲気調整用ガスが接する界面を I₁、としその界面積を S₁、浸漬パイプ先端の小孔においてキャリアガスと接する界面を I₂、界面積を S₂、とすると、第 1 の段階において溶鋼は、I₁ において水素と、I₂ において Ar+CO ガスと接し、第 2 の段階では、I₁ において Ar と、I₂ において Ar+CO と接する系となる。

今、I₂ 界面における水素の放出速度を \dot{v}_2 (cm³/sec) とし、時刻 t=t におけるキャリアガス中の水素濃度を x (cm³) とすると、キャリアガスの流量を f (cm³/sec)、ガスサンプラーの体積を V_G (cm³) として次式が成立する。

$$\frac{x}{V_G} = \frac{\dot{v}_2}{\dot{v}_2 + f} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式より、 $\dot{v}_2 = \frac{x \cdot f}{V_G - x} \dots\dots\dots (2)$

すなわち x の変化を知ることにより水素の放出速度の変化を知ることができる。

4. 考 察

4.1 水素の放出過程

まず、Fig. 3 に示すように、log x が時間に対して直線性を示す第 2 の段階に対して水素の放出機構を考察する。

4.1.1 物質移動律速

水素の放出過程が溶鋼側界面における水素の物質移動によつて律速されていると仮定すると、溶鋼中の水素の濃度変化速度は次の一次式で示される。

$$\frac{dC}{dt} = -k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot (C - C_0) \dots\dots\dots (3)$$

- ここに、C : 溶鋼本体中の水素濃度 (重量%)
- C₀ : 放出界面における気相と平衡する水素濃度 (重量%)
- S : 放出界面積 (S=S₁+S₂) (cm²)

k_m : 溶鋼中における水素の物質移動係数
(cm/sec)

t : 時間 (sec)

V : 溶鋼試料体積 (cm³)

C_0 = 一定, $t=0$ において, $C=C_{\max}$ の条件下で(3)式を解くと次式が得られる.

$$\ln \frac{C-C_0}{C_{\max}-C_0} = -k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \quad \dots\dots\dots (4)$$

一方, 界面 I_2 における放出速度を \dot{v}_2 (cm³/sec) であらわすと,

$$\dot{v}_2 = \alpha \cdot k_m \cdot S_2 \cdot (C - C_{0(2)}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに, α : 重量%から体積%に変換するための定数で,

$$\alpha \equiv \frac{\rho}{100 + M_{H_2}} \cdot \frac{T}{273} \cdot 22.4 \times 10^3$$

ρ : 溶鋼の密度 (g/cm³)

M_{H_2} : 水素の分子量

T : 検出部の温度 (°K)

$C_{0(2)}$: I_2 界面における気相と平衡する水素濃度 (重量%)

(5)式より,

$$\dot{v}_{2, \max} = \alpha \cdot k_m \cdot S_2 \cdot (C_{\max} - C_{0(2)}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$C_{0(2)} = C_0$ と考えることができるから, (4)式の $(C - C_0)$, および $(C_{\max} - C_0)$ を(5), (6)式を用いて, \dot{v}_2 で変換すると, 次式が得られる.

$$\ln \frac{\dot{v}_2}{\dot{v}_{2, \max}} = -k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \quad \dots\dots\dots (7)$$

一方, (2)式より, 次の関係が得られるから

$$\dot{v}_2 = \frac{x \cdot f}{V_G - x}, \quad \dot{v}_{2, \max} = \frac{x_{\max} \cdot f}{V_G - x_{\max}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(7)式の v_2 を x で変換することにより, 次の(9)式が得られる.

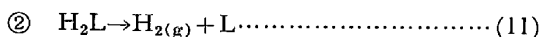
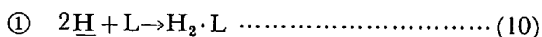
$$\ln \frac{x(V_G - x_{\max})}{x_{\max}(V_G - x)} = -k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \quad \dots\dots\dots (9)$$

又は,

$$\log \frac{x(V_G - x_{\max})}{x_{\max}(V_G - x)} = -\frac{1}{2.302} \cdot k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \quad \dots\dots\dots (9')$$

4.1.2 界面反応律速

水素の放出過程が界面不均一反応によつて律速されると考え, 次のような素過程を仮定した.



ここに, Lは吸着点であり, $H_2 \cdot L$ は吸着された水素分子を意味する. これらのうち, いずれか一方の反応が律速段階であるとすると, 次のような速度式が成立する.

(1) ①の素過程が律速段階である場合

放出速度を, \dot{n} (mol/sec) であらわすと次式が成立

する.

$$\dot{n} = S \cdot \bar{k}_1 \cdot N^2 \cdot \Gamma_L - S \cdot \bar{k}_1 \cdot \Gamma_{H_2 \cdot L} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここに, S : 放出界面積 (cm²)

N : 水素のモル濃度 (cm²)

\bar{k}_1, \bar{k}_1 : それぞれ, ①の過程の正, および, 逆反応速度定数

Γ_L : 吸着点濃度

$\Gamma_{H_2 \cdot L}$: 水素を吸着した吸着点濃度

一方, ②の過程が平衡状態にあると仮定しているので次式が成立する.

$$\bar{k}_2 \cdot \Gamma_{H_2 \cdot L} = \bar{k}_2 \cdot P_{H_2} \cdot \Gamma_L \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここに, \bar{k}_2, \bar{k}_2 : それぞれ, ②の過程の正, および, 逆反応速度定数

$$(13) \text{式より, } \Gamma_{H_2 \cdot L} = K_2 \cdot P_{H_2} \cdot \Gamma_L, \quad K_2 \equiv \bar{k}_2 / \bar{k}_2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

(14)式を, (12)式に代入すると次式が得られる.

$$\dot{n} = S \cdot \bar{k}_1 \cdot \Gamma_L (N^2 - K_1 \cdot K_2 \cdot P_{H_2}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

ただし, $K_1 \equiv \bar{k}_1 / \bar{k}_1$, である.

さらに, 全吸着点濃度を, Γ_T とすると,

$$\Gamma_T = \Gamma_L + \Gamma_{H_2 \cdot L} \quad \dots\dots\dots (16)$$

(14)式と, (16)式を組み合わせると Γ_L を求め, これを(15)式に代入すると次式が得られる.

$$\dot{n} = S \cdot \bar{k}_1 \cdot \frac{\Gamma_T}{1 + K_2 \cdot P_{H_2}} (N^2 - K_1 \cdot K_2 \cdot P_{H_2}) \quad \dots\dots\dots (17)$$

また, $P_{H_2} = 0$, と考えられるから, (17)式は次式のようにになる.

$$\dot{n} = S \cdot \bar{k}_1 \cdot \Gamma_T \cdot N^2 \quad \dots\dots\dots (17')$$

(17')式より, 次の関係が得られる.

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{S}{V} \cdot k_r \cdot N^2 \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし, $k_r \equiv \bar{k}_1 \cdot \Gamma_T$, である. $t=0$ において, $N = N_{\max}$ の条件のもとで(18)式を解くと次式を得る.

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_{\max}} = \frac{S}{V} \cdot k_r \cdot t \quad \dots\dots\dots (19)$$

一方, I_2 界面における放出速度を, \dot{n}_2 とすると(17')式に準じて次式を得る.

$$\dot{n}_2 = S_2 \cdot k_r \cdot N^2 \quad \dots\dots\dots (20)$$

また, \dot{n}_2 と \dot{v}_2 との間には, 次の関係が成立する.

$$\dot{n}_2 = \beta \cdot \dot{v}_2 \quad \dots\dots\dots (21)$$

ただし, β はモルから体積に単位変換するための定数で

$$\beta \equiv \frac{1}{22.4 \times 10^3 \times T / 273} \quad \text{である.}$$

(21)式を(20)式に代入して \dot{n}_2 を \dot{v}_2 に変換すると

$$\beta \cdot \dot{v}_2 = S_2 \cdot k_r \cdot N^2 \quad \dots\dots\dots (22)$$

また, (22)式より明らかに,

$$\beta \cdot \dot{v}_{2, \max} = S_2 \cdot k_r \cdot N_{\max}^2 \quad \dots\dots\dots (23)$$

(22), (23)式を用いて(19)式を書き換えると

$$\frac{1}{\sqrt{v_2}} - \frac{1}{\sqrt{v_{2max}}} = \frac{S}{V} \cdot \sqrt{\frac{\beta \cdot k_r}{S_2}} \cdot t \dots\dots (24)$$

さらに, (8)式により, v_2 を x に変換して (24) 式を書き換えると次式を得る.

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{x}{V_G - x}}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{x_{max}}{V_G - x_{max}}}} = \frac{S}{V} \cdot \sqrt{\frac{\beta \cdot k_r}{S_2}} \cdot t \dots\dots (25)$$

(2) ②の素過程が律速段階である場合

$$\dot{n} = S \cdot \vec{k}_2 \cdot \Gamma_{H_2 \cdot L} - S \cdot \vec{k}_2 \cdot P_{H_2} \cdot \Gamma_L \dots\dots (26)$$

①の過程の平衡条件より,

$$\vec{k}_1 \cdot N^2 \cdot \Gamma_L = \vec{k}_1 \cdot \Gamma_{H_2 \cdot L} \dots\dots (27)$$

(27)式より,

$$\Gamma_{H_2 \cdot L} = \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} \cdot N^2 \cdot \Gamma_L = \frac{1}{K_1} \cdot N^2 \cdot \Gamma_L \dots\dots (28)$$

(28)式を(26)式に代入すると

$$\dot{n} = S \cdot \vec{k}_2 \cdot \Gamma_L \cdot \left(\frac{N^2}{K_1} - K_2 \cdot P_{H_2} \right) \dots\dots (29)$$

(16)式と(28)式を用いて, Γ_L を求め, これを(29)式に代入すると次式を得る.

$$\dot{n} = S \cdot \vec{k}_2 \cdot \frac{\Gamma_T}{K_1(1 + N^2/K_1)} (N^2 - K_1 \cdot K_2 \cdot P_{H_2}) \dots (30)$$

また, (28)式より, 放出の初期においては, $N^2/K_1 \ll 1$ と, みなすことができるから(30)式は次のようになる.

$$\dot{n} = S \cdot \vec{k}_2 \cdot \frac{\Gamma_T}{K_1} (N^2 - K_1 \cdot K_2 \cdot P_{H_2}) \dots\dots (30')$$

(30')式より前項と同様の取り扱いにより (25) 式と同じ形式の x と t との関係式が得られる.

4.1.3 水素放出過程の律速段階

(9'), および, (25) 式を用いて, 放出過程における測定値を時間に対してプロットして Fig. 6 に示す.

Fig. 6 から明らかなように, 溶鋼中の水素の物質移動律速を仮定した場合 ((9')式) の方が界面不均一反応 ((25)式) を仮定した場合よりよい直線性が得られる.

これより, 本実験の条件下においては, 水素の放出過程は溶鋼中の水素の物質移動律速であると考えられる.

(9')式を用いて Fig. 5(a) の直線の勾配から水素の物質移動係数を求めた. 1540°C と 1550°C では測定値は明瞭な差を示さないで, これを 1550°C における測定値と考えると, k_m の値は 1550°C と 1580°C において, それぞれ, 0.98×10^{-2} cm/sec, 1.04×10^{-2} cm/sec となる. ただし, 計算に際しては, 次のような数値を用いた. 放出界面積, $S = S_1 + S_2 = 6.66$ cm², 溶鋼試料重量 $M = 175$ g; 溶鋼の密度, 7.2 g/cm³; ガスサンプラー体積, $V_G = 10$ cm³. また, これらの測定温度に対し, k_m

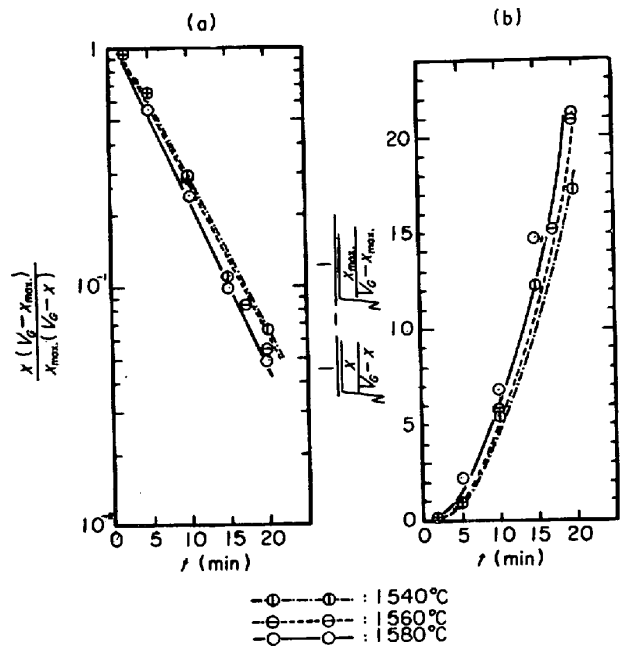


Fig. 6. Relation between amounts of hydrogen desorption and time.

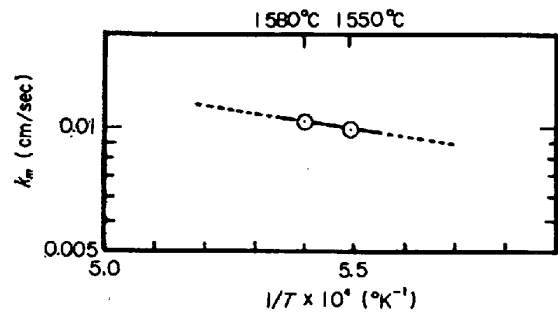


Fig. 7. Relation between $\log k_m$ and $1/T$.

の対数を $1/T$ に対してプロットすると, Fig. 7 のようになる. 低温側の測定値が 1540°C と 1560°C の平均値であり, また, 測定温度も数少ないので精度にかけるが Arrhenius の関数を満足していると仮定して活性化エネルギーを求めると, 約 7kcal/mol の値が得られる.

一方, 溶鋼中における水素の拡散係数の温度依存性より, 得られる活性化エネルギーは, PARLEE ら¹⁾, NYQUIST²⁾ によれば, それぞれ, 3.3 ± 1.8 kcal/mol, 9.37 kcal/mol である. 本実験から得られた物質移動係数の活性化エネルギーはこれらの値に非常に近いので, 水素の放出過程は溶鋼中における水素の物質移動律速と考えることができる.

4.2 水素の吸収過程

Fig. 3 に示す第 1 の段階, すなわち, 時間とともに放出水素量, x が増加し, 定常状態に達するまでの水素吸収過程の律速段階を考える.

4.2.1 物質移動律速

I_2 界面から放出される水素は前項より, 物質移動律速

が成立するから次式が成立する。

$$\dot{n}_2 = k_m \cdot S_2 \cdot (N - N_{0(2)}) \dots\dots\dots (31)$$

ここに、 $N_{0(2)}$: I_2 界面における水素のモル濃度 (mol/cm³)。 I_1 界面における水素の吸収も溶鋼中における水素の物質移動によつて律速されているとすると、吸収速度を、 \dot{n}_1 (mol/sec) とし、次式が成立する。

$$\dot{n}_1 = k_m \cdot S_1 \cdot (N_{0(1)} - N) \dots\dots\dots (32)$$

ここに、 $N_{0(1)}$: I_1 界面における水素のモル濃度 (mol/cm³)。モル濃度を重量%に変換して (32) 式から (31) 式を差引くと、試料本体中の濃度変化に対して次式が成立する。

$$\frac{dC}{dt} = k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot (A - C) \dots\dots\dots (33)$$

ここに、 $S \equiv S_1 + S_2$; $A \equiv (S_1 \cdot C_{0(1)} + S_2 \cdot C_{0(2)}) / S$

$C_{0(1)}, C_{0(2)}$: それぞれ I_1 , ならびに、 I_2 界面における水素濃度 (%)

$t=0$ において、 $C=0$ なる条件で (33) 式を積分すると、

$$\ln \frac{A}{A - C} = k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \dots\dots\dots (34)$$

一方、Fig. 3 に示すように実験の第 1 段階において、溶鋼中の水素濃度によつて決まる I_2 界面からの放出水素量は、時間とともに増加し、定常状態に達する。この時水素濃度は最大値、 C_{max} になっているはずであり、また定常状態であるから、 $dC/dt=0$ である。したがつて、(33) 式より、次式が成立する。

$$A = C_{max} \dots\dots\dots (35)$$

(35) 式を用いて (34) 式を書き換えると、

$$\ln \frac{C_{max}}{C_{max} - C} = k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \dots\dots\dots (36)$$

(5), (6) 式を用いて、 C を \dot{v}_2 に変換すると、(36) 式は次式のようになる。

$$\ln \frac{\dot{v}_{2max} + \alpha \cdot k_m \cdot S_2 \cdot C_{0(2)}}{\dot{v}_{2max} - \dot{v}_2} = k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \dots\dots (37)$$

さらに、 I_2 界面においては、 $C_{0(2)}=0$ と考えられるから、

$$\ln \frac{\dot{v}_{2max}}{\dot{v}_{2max} - \dot{v}_2} = k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \dots\dots\dots (38)$$

(38) 式を (8) 式を用いて x で書き換えると、次式を得る。

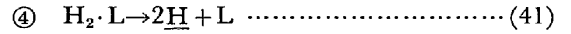
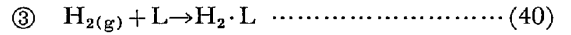
$$\ln \frac{x_{max}(V_G - x)}{x_{max}(V_G - x) - x(V_G - x_{max})} = k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \dots\dots\dots (39)$$

または、

$$\log \frac{x_{max}(V_G - x)}{x_{max}(V_G - x) - x(V_G - x_{max})} = \frac{1}{2.302} \cdot k_m \cdot \frac{S}{V} \cdot t \dots\dots\dots (39')$$

4.2.2 界面反応律速

I_1 界面における水素の吸収過程が、 I_1 界面における界面不均一反応によつて律速されていると考え、次のような素過程を考える。



これらのうち、いずれか一方が律速段階と仮定して、他は平衡状態にあるとすると、次のような速度式が得られる。

(1) $\textcircled{3}$ の素過程が律速である場合

$$\dot{n}_1 = S_1 \cdot \vec{k}_3 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \Gamma_L - S_1 \cdot \vec{k}_3 \cdot \Gamma_{\text{H}_2 \cdot \text{L}} \dots\dots\dots (42)$$

ここに、 \vec{k}_3, \vec{k}_3 : それぞれ $\textcircled{3}$ の過程の正、および、逆反応速度定数

$\textcircled{4}$ の過程の平衡条件より、

$$\vec{k}_4 \cdot \Gamma_{\text{H}_2 \cdot \text{L}} = \vec{k}_4 \cdot N^2 \cdot \Gamma_L \dots\dots\dots (43)$$

ここに、 \vec{k}_4, \vec{k}_4 : それぞれ、 $\textcircled{4}$ の過程の正、および、逆反応速度定数

(43) 式より

$$\Gamma_{\text{H}_2 \cdot \text{L}} = K_4 \cdot N^2 \cdot \Gamma_L, \quad K_4 \equiv \vec{k}_4 / \vec{k}_4 \dots\dots\dots (44)$$

(44) 式と (16) 式を用いて、 Γ_L を求め、これを、(42) 式に代入すると次式が得られる。

$$\dot{n}_1 = S_1 \cdot k_3 \cdot \frac{\Gamma_T}{1 + K_4 \cdot N^2} \cdot (P_{\text{H}_2} - K_3 \cdot K_4 \cdot N^2) \dots (45)$$

(44) 式より、吸収の初期段階においては、 $K_4 \cdot N^2 = \Gamma_{\text{H}_2 \cdot \text{L}} / \Gamma_L \ll 1$ と考えられるから、

$$\dot{n}_1 = S_1 k_r \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{K_3 \cdot K_4} - N^2 \right) \dots\dots\dots (46)$$

ここに、 $k_r \equiv \vec{k}_3 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot \Gamma_T$, $K_3 \equiv \vec{k}_3 / k_3 \dots\dots\dots (47)$

一方、 I_2 界面においては、(31) 式が成立するが、 I_2 界面濃度は非常に低く、 $N_{0(2)}=0$ とおけるので、

$$\dot{n}_2 = S_2 \cdot k_m \cdot N \dots\dots\dots (31')$$

(46) 式と (31') 式を差引くと、試料本体中の濃度変化に対して次式が成立する。

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{S_1}{V} \cdot k_r \cdot \left(N^2 + \frac{S_2 \cdot k_m}{S_1 \cdot k_r} \cdot N - \frac{P_{\text{H}_2}}{K_3 \cdot K_4} \right) \dots\dots\dots (48)$$

次の 2 次方程式の解を、 ξ, ζ とし、

$$N^2 + \frac{S_2 \cdot k_m}{k_1 \cdot S_r} \cdot N - \frac{P_{\text{H}_2}}{K_3 \cdot K_4} = 0$$

$t=0$ において、 $N=0$ の条件で、(48) 式を積分すると、次式を得る。

$$\frac{1}{\xi - \zeta} \cdot \ln \frac{\zeta (\xi - N)}{\xi (\zeta - N)} = - \frac{S_1}{V} \cdot k_r \cdot t \dots\dots\dots (49)$$

ただし、 $\xi = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4B}}{2}$; $\zeta = \frac{-A - \sqrt{A^2 + 4B}}{2}$ (50)

$$A \equiv \frac{S_2 \cdot k_m}{S_1 \cdot k_r}; \quad B \equiv \frac{P_{H_2}}{K_3 \cdot K_4} \dots\dots\dots (51)$$

(48) 式の定常条件より, $N = N_{max}$ の時 $dN/dt = 0$. したがって, $\xi = N_{max}$ さらに, (50)式より, $\xi \cdot \zeta = -B$ である. また, (51) 式より, $B = N_{1,e}^2$ である. ただし, $N_{1,e}$ は, I_1 界面において, ③, ④の過程が, いずれも, 平衡に達している場合で, P_{H_2} の水素分圧と平衡する溶鋼中の水素濃度である. したがって,

$$\zeta = -\frac{B}{\xi} = -\frac{N_{1,e}^2}{N_{max}} \dots\dots\dots (52)$$

ここに, $C_{1,e}$ は重量%をあらわした平衡水素濃度.

一方, C_{max} の具体的な値は, 次のようにして, 得られる. たとえば, (6), (8) 式において, $C_{0(2)} = 0$, $x_{max} = 3.41 \times 10^{-1} \text{ cm}^3$, $k_m = 1.04 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$, $S_2 = 0.64 \text{ cm}^2$, $f = 0.5 \text{ cm}^3/\text{sec}$, $\alpha = 8.9 \times 10^2$, $V_G = 10 \text{ cm}^3$ を代入して, 1580°C における, C_{max} を求めると, $C_{max} = 22.0 \times 10^{-4} (\%)$, となる. さらに, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ の雰囲気と平衡する, 1580°C の溶鋼中の平衡水素濃度は, 次の平衡推奨式³⁾より計算される.

$$\frac{1}{2} H_2 = \underline{H}; \quad K = \frac{f_H \cdot [\%H]}{P_{H_2}^{1/2}};$$

$$\log K = -\frac{1905}{T} - 1.591 \dots\dots\dots (53)$$

$\log f_H^0 = 0.052 [\%C]$, $\log f_H^1 = 0.038 [\%Si]$, を用いると, 1580°C において, 平衡水素濃度は $22.4 \times 10^{-4} \%$ となる. したがって, 本実験においては, 定常状態における試料中の水素濃度は, 雰囲気相の P_{H_2} 分圧と平衡する濃度に達していると考えてよい. すなわち(52)式より, $\zeta = -\xi = -N_{max}$ となり, (49) 式は次のようになる.

$$\frac{1}{2N_{max}} \cdot \ln \frac{N_{max} - N}{N_{max} + N} = -\frac{S_1}{V} \cdot k_r \cdot t \dots\dots\dots (54)$$

(31'), および(21)式を用いて, N を \dot{v} で書き表わすと

$$N = \frac{\beta \cdot \dot{v}_2}{S_2 \cdot k_m}; \quad N_{max} = \frac{\beta \cdot \dot{v}_{2max}}{S_2 \cdot k_m} \dots\dots\dots (55)$$

したがって, (54)式は,

$$\frac{S_2 \cdot k_m}{2\beta \cdot \dot{v}_{2max}} \ln \frac{\dot{v}_{2max} - \dot{v}_2}{\dot{v}_{2max} + \dot{v}_2} = -\frac{S_1}{V} \cdot k_r \cdot t \dots\dots\dots (56)$$

さらに, (8)式により, x を用いて表わすと, 次式が得られる.

$$\ln \frac{x_{max}(V_G - x) + x(V_G - x_{max})}{V_G(x_{max} - x)} = K_r \cdot t \dots\dots\dots (57)$$

または,

$$\log \frac{x_{max}(V_G - x) + x(V_G - x_{max})}{V_G(x_{max} - x)} = \frac{1}{2.302} K_r \cdot t \dots\dots\dots (57')$$

ただし,

$$K_r \equiv \frac{2 \cdot \beta \cdot x_{max} \cdot f}{(V_G - x_{max}) \cdot S_2 \cdot k_m} \cdot \frac{S_1}{V} \cdot k_r$$

(2) ④の素過程が律速である場合

$$\dot{n}_1 = S_1 \cdot \vec{k}_4 \cdot \Gamma_{H_2-L} - S_1 \cdot \vec{k}_4 \cdot N^2 \cdot \Gamma_L \dots\dots\dots (58)$$

③の素過程が平衡にあるから

$$\vec{k}_3 \cdot P_{H_2} \cdot \Gamma_L = \vec{k}_3 \cdot \Gamma_{H_2-L} \dots\dots\dots (59)$$

(59)式より,

$$\Gamma_{H_2-L} = \frac{1}{K_3} \cdot P_{H_2} \cdot \Gamma_L \dots\dots\dots (60)$$

(60)式と(16)式を用いて, Γ_L を求め, これを(58)式に代入すると,

$$\dot{n}_1 = S_1 \cdot \frac{\Gamma_T \cdot \vec{k}_4}{K_3(1 + P_{H_2}/K_3)} \cdot (P_{H_2} - K_3 \cdot K_4 \cdot N^2) \dots\dots (61)$$

(60)式より, 吸収の初期段階においては, $P_{H_2}/K_3 \ll 1$, と考えられるから,

$$\dot{n}_1 = S_1 \cdot k_r' \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{K_3 \cdot K_4} - N^2 \right) \dots\dots\dots (62)$$

ここに, $k_r' \equiv \vec{k}_4 \cdot K_4 \cdot \Gamma_T \dots\dots\dots (63)$

(62)式は前項と同様の取り扱いによつて, (57), (57') 式と同様の関係が得られる.

4.2.3 水素吸収過程の律速段階

(39'), ならびに, (57')式を用いて, 吸収過程における測定値を時間に対してプロットすると, Fig. 8 のようになる. Fig. 8 (a) は, (39')式に, Fig. 8 (b) は, (57')式にしたがつて, それぞれ, プロットした場合である. これらより, 明らかに, 界面不均一反応を仮定した, Fig. 8 (b)の方が, 時間 t に対する直線性がよい. したがって, 本実験における水素の吸収過程の律速段階は,

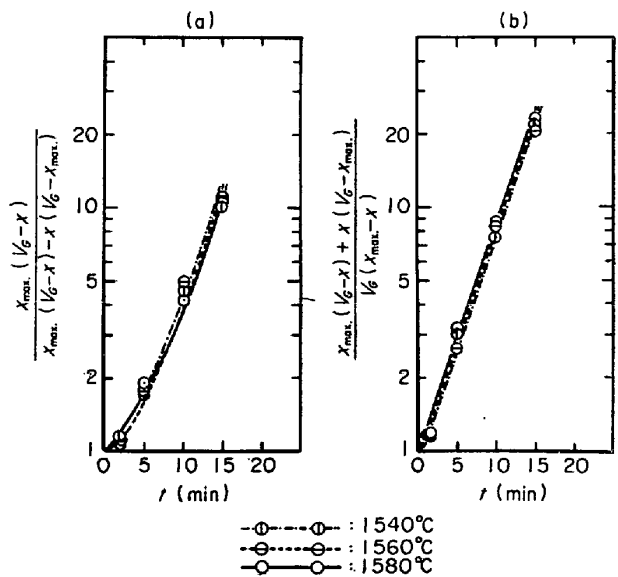


Fig. 8. Relation between amounts of desorbed hydrogen and time.

溶鋼表面における水素の吸着,あるいは,解離を伴う界面不均一反応であると考えられる. また, Fig. 8 から明らかなように,実験温度による影響が明らかでないため,速度定数の活性化エネルギーを推定することは困難であった.

4-3 従来の研究結果との比較

溶鋼の水素放出過程に関する研究には,サンプリング法による H. KNÜPPEL ら⁴⁾, Yu. V. TARAKANOV ら⁵⁾の研究と,定容測圧 Sieverts 法による, M. BOORSTEIN ら⁶⁾の研究があるが,いずれも,放出過程が,溶鋼中の水素の物質移動によつて,律速されるという結果を得ており,本研究の結果とよく一致する.

一方,水素の吸収過程に関しては,定容測圧 Sieverts 法による, M. BOORSTEIN ら⁶⁾, W. M. SMALL ら⁷⁾, H. BESTER ら⁹⁾の研究,定圧法による井上ら⁹⁾の研究があるが,いずれも,水素の吸収過程が,溶鋼中の水素の物質移動によつて,律速されるという結果を得ており,本研究の結果とは一致しない.

本研究結果によれば,水素の吸収過程は界面不均一反応律速であり,放出過程は溶鋼中の水素の物質移動律速ということになり,吸収と放出では,律速段階が非対称である.このような現象は,溶鋼-窒素系に対しても,得られている¹⁰⁾⁻¹³⁾. また,溶鋼-窒素系については,このような非対称性を,混合律速で説明しようとする試み¹⁴⁾もある. いずれにしても,ガス-メタル系反応の律速段階の測定結果は,用いる実験方法によつて異なる場合が多い.

5. 結 言

水素,あるいは, Ar ガスと接している Fe-C-Si 系溶鋼の表面の微小部分を,水素を透過しない浸漬パイプを溶鋼中に浸漬することによつて,雰囲気と隔離し,浸漬パイプ内に Ar+CO キャリアガスを流すことによつて,この微小表面から放出される水素をガスクロマトグラフに送つて,所定時間ごとに,キャリアガス中の水素含有量を測定した. その結果に基づき,溶鋼の水素吸収,ならびに,放出過程の律速段階を検討した. 得られた結果を要約すると次のとおりである.

(1) 本実験法によつて従来の実験手法とは全く異なる

方法で溶鋼の水素吸収,ならびに,放出速度を連続的に測定することができる.

(2) 本実験法による溶鋼の水素放出過程の律速段階は溶鋼中の水素の物質移動によつて律速されることが考えられる. 放出速度定数の活性化エネルギーは約 7 kcal/mol と推定され,溶鋼中の水素の拡散係数の活性化エネルギーの値とオーダ的に一致する. また,この結果は他の実験法による放出過程の律速段階とよく一致している.

(3) 本実験による溶鋼の水素吸収過程の律速は,界面不均一反応によつて律速されることが考えられるが,この結果は他の実験法による結果とは一致しない.

(4) 本実験によれば,溶鋼の水素放出と,吸収過程の律速段階は非対称であり,このような現象の物理的意味の解明は今後の研究に待たれる.

文 献

- 1) N. M. EL TAYEB, N.A.D. PARLEE: Trans. AIME, 239(1967), p. 1345
- 2) O. NYQUIST: Jernkont. Ann., 152(1968), p. 61
- 3) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968) [日刊工業新聞社]
- 4) H. KNÜPPEL, F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 729
- 5) Yu. V. TORAKANOV, B. V. LINCHEVSKII: Steel in English, (1972) 3, p. 367
- 6) W. M. BOORSTEIN, R. D. PEHLKE: Trans. AIME, 245(1969), p. 1843
- 7) W. M. SMALL, R. H. RADZIŁOWSKI, R. D. PEHLKE: Met. Trans., 4(1973), p. 2045
- 8) H. BESTER, K. W. LANGE: Proceedings 4th International Conference on Vacuum Metallurgy (1973), p. 62
- 8) 井上, 長, 高田: 学振製鋼 19 委員会資料, 19 委-9808
- 10) 井上, 長: 鉄と鋼, 51(1965), p. 844, p.1832; 52(1966), p. 1418; 53(1967), p. 1393; 54(1968), p. 19; 55(1969), p. 1176
- 11) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 877
- 12) 姉崎, 清水, 盛: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1109
- 13) 成田, 小山, 牧野, 岡村: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2207
- 14) 佐野, 森, 松島, 鈴木: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254