

論 文

UDC 669.14-404 : 669.788 : 533.15 : 669.046.548.4

溶 融 鉄 合 金 の 水 素 放 出 速 度*

萬 谷 志 郎**・森 健 造***・田 辺 幸 男****

Rate of Hydrogen Desorption from Liquid Iron Alloys

Shiro BAN-YA, Kenzo MORI, and Yukio TANABE

Synopsis:

The rates of hydrogen desorption from liquid iron and several liquid binary iron alloys were measured by the carrier gas method using argon. The results obtained are summarized as follows.

1. The rate of hydrogen desorption from liquid iron is governed by a first order reaction for hydrogen content in iron.

2. The rate of reaction is largely affected by the agitation of liquid iron.

3. The activation energy of the reaction obtained is a fairly low value of 5.7 kcal/mol.

4. From the facts mentioned above, the rate of hydrogen desorption from liquid iron is controlled by the transport of hydrogen atoms in the boundary layer of the liquid phase, and the value of mass transfer coefficient in the inductively stirred melt is 3.16×10^{-2} cm/sec for pure iron at 1600 °C.

5. As the effect of alloying elements, the reaction rate decreases with carbon and chromium contents, and increases with silicon content. Nickel has no measurable effect.

6. A good correlation was found between the present values of mass transfer coefficients of hydrogen in the alloy systems and the diffusion coefficients of hydrogen in iron alloys reported by H. Bester and K. W. Lange.

1. 緒 言

製鋼過程で溶鋼中に溶解した水素は、白点、毛割れ、遅れ破壊などの原因となるため、最近では減圧処理、アルゴン吹き込みなどの脱ガス処理が広く行われるようになった。溶鋼への水素の溶解^{1)~5)}および放出^{3)~6)}に関する動力学的な研究については、すでに2, 3の研究が報告^{7)~9)}されているがいまだ不明の点が多い。その理由は、この反応が比較的速い反応で、溶鉄中水素量の変化を十分追従できない点にある。本研究はアルゴンをキャリアガスとして使用し、溶鉄中水素濃度が既知でかつ一定の条件下における水素放出速度を測定し、これに及ぼす諸因子の影響および合金元素の影響につき検討することを目的としている。その測定原理は次のようである。すなわち比較的少量の溶鋼を高周波炉にて溶解し、一定水素分圧または Ar-H₂ 混合ガスを流して十分平衡に達せしめる。その後この溶鋼中に細いアルミナ管を浸漬して、アルミナ管中にキャリアガスとしてアルゴンを流す。この状態では、溶解するつば内溶鋼表面(S₀)では水

素の溶解反応が、アルミナ管内溶鋼表面(s)では水素放出反応が起きるが、両者の面積比(S₀/S)を十分大きく取れば、溶鉄への水素溶解反応は十分速いので、溶解するつば内のガス-メタルが平衡状態に近い状態、すなわち、溶鉄中水素量が既知かつ一定の状態における水素放出速度を測定できる。放出した水素を含むキャリアガスは系外に導き、ガスクロマトグラフにより定量する。本研究はこの原理に基づき、水素放出に関する装置条件、キャリアガス流量、アルミナ浸漬管深さ、反応次数、反応温度および合金元素として炭素、珪素、ニッケル、クロムの影響などにつき検討を行つた結果である。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置

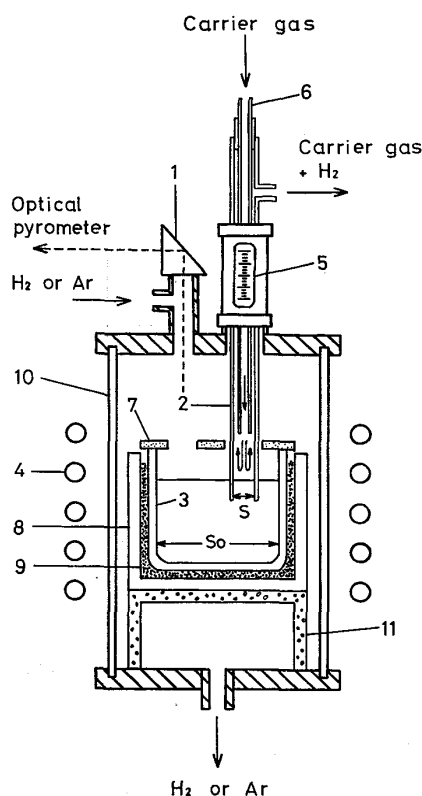
実験装置はガス精製・混合装置、反応管およびガス定量装置よりなつている。Fig. 1 に反応管の大略を示す。反応管は不透明石英製(84×102×500)であり、試料溶解用加熱炉には10 kVA 真空管式高周波溶解炉(周波数300 kHz)を使用し、温度測定は光高温計によつた。ま

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 1 月 7 日受付 (Received Jan. 7, 1980)

** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*** 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

**** ヤマハ発動機(株)磐田工場 (Iwata Works, YAMAHA Motor Co., Ltd.)



1 Quartz prism 2 Immersion alumina tube 3 Magnesite crucible 4 Induction coil 5 Scale 6 Lance pipe of carrier gas 7 Alumina cap 8 Protective crucible 9 Magnesite powder 10 Quartz tube 11 Alumina support

Fig. 1. Reaction chamber of apparatus.

た使用ガスの流量検定には石けん膜法を採用した。試料溶解用つばは MgO 製 ($47 \times 60 \times 100$) であり、更に MgO 製保護用つばに入れ、その間を MgO 粉で充填して Fig. 1 のように装置する。反応管の上下端には水冷銅製キャップを取り付け、上部キャップには溶解雰囲気ガス導入用と测温用の管と、浸漬パイプ用管を設けている。浸漬パイプは浸漬用アルミナ管 ($5 \times 8 \times 1000$) とアルゴン・キャリアガス導入用のアルミナ管 ($1.6 \times 3 \times 1000$) の2重構造になっており、その上部に透明目盛板を設けて、浸漬深さとアルゴン吹き付け高さを実測して調節する。すなわち、溶解雰囲気ガスは上部導入管より反応管内に導かれ、下部キャップより系外に排出される。キャリアガスとしてのアルゴンは浸漬パイプ内アルゴン導入管より溶鉄表面に吹き付け、浸漬アルミナ管内を通つて、ガス定量装置に導かれる。キャリアガス中への放出水素量はガスクロマトグラフ (島津製 GC-3BT) により定量する。ガスクロマトグラフの測定条件は、カラム長 1.1 m, カラム充填剤モレキュラシーブ 5 A, カラム温度 50°C , クロマトグラフ用キャリアガスは純アルゴン (18.1 ml/min), ブリッジ電流 70 mA であり、半値幅法で求めた。測定に当たっては $0.11\% \text{H}_2\text{-Ar}$,

$1.01\% \text{H}_2\text{-Ar}$, $9.16\% \text{H}_2\text{-Ar}$ の3種の標準混合ガスボンベを用意し、これらとの相対的な比例関係より求めた。

2.2 供試材料

溶解用試料は、電解鉄を真空溶解鑄造後、 50ϕ に鍛造した純鉄 ($\text{C}=0.011\%$, $\text{Si}=0.01\%$, $\text{S}=0.0035\%$, $\text{P}=0.008\%$, $\text{O}=0.02\%$)に、市販の純金属 (各使用金属の純度, $\text{Cr}>99.2\%$, $\text{Ni}>99.97\%$, $\text{Si}>98\%$, $\text{C}>99.8\%$)を適宜に配合して使用した。1回の供試試料量は 700 g である。

2.3 実験操作

適宜に配合した試料 700 g を MgO りつばに入れ、Fig. 1 に示すように反応管内に設置する。反応管内を真空に排気後アルゴンを入れ、流量 200 ml/min のアルゴン雰囲気下で試料を加熱昇温する。試料が赤熱状態になったら水素-アルゴン混合ガスとし、しだいに水素量を増加して、水素気流中で試料を溶解する。溶解後、水素流量 250 ml/min で約 2 h 保持し、実験温度で十分平衡に達せしめた後 (溶鉄中酸素量 20~30 ppm 程度である) 測定を開始する。まず浸漬アルミナ管中にキャリアガスとしてのアルゴンを通した状態で浸漬パイプを徐々に下げ、浸漬アルミナ管内の微少な圧力変化より、浸漬位置の原点を決定し、以後は所定の浸漬深さ、アルゴン吹き付け高さ、アルゴン・キャリアガス流量で水素放出速度を測定する。ガスクロマトグラフによる排出キャリアガス中水素量の検定は約 10 min ごとに行い、3回以上同一測定値を得たならば次の測定条件に移る。

以上のようにして測定した結果を、水素放出速度として単位時間、単位面積当たりの水素放出量 $R_{\text{H}_2} (\text{ml/cm}^2 \cdot \text{s})$ で示すと、次式によつて計算できる。

$$R_{\text{H}_2} = \frac{1}{S} \frac{dV_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{F}{S} \cdot \frac{(\% \text{H})}{100} \cdot \frac{273 P}{760 T} \quad \dots (\dots 1)$$

ここで S : 浸漬アルミナ管内ガス-メタル界面積 (cm^2)

V_{H_2} : 放出水素量 (ml , STP), t : 反応時間 (s)

F : 排出キャリアガス量 (ml/s), $(\% \text{H})$: キャリアガス中水素濃度 (vol%),

T, P : 測定時における温度と圧力 (K, mmHg)

3. 実験条件の検討

3.1 アルミナ管の水素透過量

アルミナ管は高温で水素を透過すると言われ、測定に先立ち、アルミナ管の水素透過量を測定しておく必要がある。数種の一端閉管アルミナ管を使用し、閉管部を溶鉄中に浸漬して、上記実験条使と全く同じ状態でアルミナ管の水素透過量を測定した。その結果は Table 1 に示

Table 1. Hydrogen passing through the wall of alumina tube at the experimental condition. (1600°C)

	Nippon Kagaku Togyo		Degussa	Morganite
	SSA-H	SSA-S	AL23	
Diameter of tube OD×ID (mm)	8 × 5	8 × 5	6 × 4	6 × 4
Hydrogen passing through the wall (ml/cm ² ·sec)	crack	2.68×10 ⁻⁴	1.41×10 ⁻⁴	2.08×10 ⁻⁵
Ratio for experi- mental values (%)	—	0.35	0.18	0.03

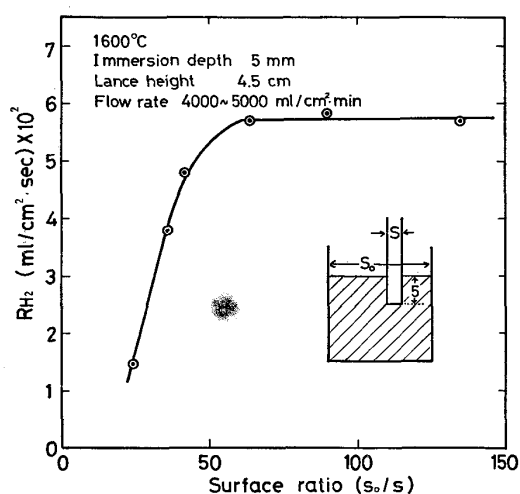


Fig. 2. Effect of the ratio of interfacial area in crucible and alumina tube on the rate of hydrogen desorption.

すように、アルミナ管は水素を透過するが、その量は溶鉄の水素放出量に比較すれば極めて少なく、測定誤差の範囲に入る量である。それ故、本研究では比較的水素透過量が少なく寸法の正確なデグサ社製再結晶アルミナ管デグジット AL 23 を以後の測定に使用した。

3.2 水素放出速度に及ぼす界面積比の影響

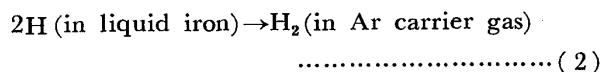
本実験条件下では、溶解するつば内溶鉄表面 (S_0) では水素の溶解反応が、アルミナ浸漬管内溶鉄表面 (S) では水素放出反応が起きるが、両者の面積比 (S_0/S) を十分大きく取ることにより、溶解するつば内でガス-メタルが平衡に近い状態、すなわち溶鉄中水素量が既知で一定の状態における水素放出速度を測定することを目的としている。それ故、測定に先立ち、1600°C, $P_{H_2}=1$ atm 下で水素放出速度 (R_{H_2}) と界面積比 (S_0/S) の関係を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。これより $S_0/S \geq 60$ では水素放出速度 (R_{H_2}) は界面積比 (S_0/S) に無関係に一定となるので、これ以上では溶鉄中水素量は一定値で平衡に近いことが予想され、以後の測定内径47 mm ϕ

のるつばに対して内径 5 mm ϕ のアルミナ浸漬管 ($S_0/S=88.5$) を使用した。

4. 実験結果と考察

4.1 水素放出反応の素過程

ガス-メタル界面における水素放出に関する化学量論式は次の(2)式のように書ける。



また本系のような不均一反応における反応過程は次の3つの素過程に分けて考えることができ、この中で最も遅い過程が律速段階として重要な意味をもっている。

- (i) ガス-メタル界面溶鉄側境界層の水素原子の移動。
- (ii) ガス-メタル界面における水素分子の生成反応(界面化学反応、吸着、化学反応、脱着を含む)。
- (iii) ガス-メタル界面ガス側境界層の水素分子の移動。

以上の素過程のうち、素過程(iii)は Ar キャリヤガス流量によつて著しく影響され、後述するように、あるキャリヤガス流量以上(限界流量)では、この素過程は無視することができる。従つて素過程としては(i)及び(ii)を考える必要がある。

素過程(i)が今律速過程であるとすれば、水素放出速度は次式によつて表される。

$$-V(d\dot{n}_H/dt) = -dn_H/dt = S \cdot k_L(C_B - C_S) \quad \dots\dots (3)$$

ここで、 V : 溶鉄体積 (cm³)、 $\dot{n}_H$: 位体積当たり放出水素 (mol/cm³)、 n_H : 放出水素原子の量 (mol)、 t : 反応時間 (s)、 S : 反応界面積 (cm²)、 k_L : 物質移動係数 (cm/s)、 C_B : バルク中水素濃度 (mol/cm³)、 C_S : 界面水素濃度 (mol/cm³)

本研究では十分な量のキャリヤガスを流しているので $C_S=0$ 、また次に示す(4)式の化学量論的關係を(3)式に代入すれば、水素放出速度 R_{H_2} (ml/cm²·s) は(5)

式で示される。

$$n_{H_2} = 2n_{H_2} = 2 \cdot V_{H_2} / 22\,400,$$

$$C_B = ([\%H] \cdot \rho_{Fe}) / (100 \cdot M_H) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$R_{H_2} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dV_{H_2}}{dt} = \frac{22\,400}{2} \cdot \frac{\rho_{Fe}}{100M_H} \cdot k_L [\%H] \\ = 112 \rho_{Fe} k_L [\%H] \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 ρ_{Fe} ：溶鉄密度 (g/cm³)、 M_H ：水素原子量
 $M_H=1$ 、 $[\%H]$ ：溶鉄中水素濃度 [wt%]

ところで本研究においては、溶鉄中水素量と溶解雰囲気の水素分圧の間には、次の平衡関係⁷⁾が成立している。

$$1/2H_2(g) \rightleftharpoons H(\text{in liquid iron}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$K_H = f_H \cdot [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots\dots (6')$$

$$\log K_H = -1\,900/T - 1.557$$

(6') 式を (5) 式に代入すれば次式を得る。

$$R_{H_2} = (1/S) \cdot (dV_{H_2}/dt) = 112 \rho_{Fe} \cdot K_H \cdot k_L \sqrt{P_{H_2}} \\ \dots\dots\dots (7)$$

すなわち、水素放出速度 R_{H_2} は溶鉄中水素量の 1 次比例するか、又は溶解雰囲気の水素分圧の平方根に比例する。

次に素過程 (ii) の界面化学反応律速では、更に吸着、化学反応、脱着などに分けて考えることも可能であるが、単純に (2) 式を仮定し、逆反応を無視すれば次式を得る。

$$-V(d\dot{n}_{H_2}/dt) = -dn_{H_2}/dt = S \cdot k_r \cdot C_B^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式に (4) 式を代入して整理すれば次式を得る。

$$R_{H_2} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dV_{H_2}}{dt} = 22\,400 \left(\frac{\rho_{Fe}}{100M_H} \right)^2 \cdot k_r \cdot [\%H]^2 \\ = 2.24 \rho_{Fe}^2 \cdot k_r \cdot [\%H]^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 n_{H_2} ：放出水素分子の量 (mol)、 k_r ：反応速度定数 (9) 式に (6') 式の関係代入すれば次式を得る。

$$R_{H_2} = (1/S) (dV_{H_2}/dt) = 2.24 \rho_{Fe}^2 \cdot K_H^2 \cdot k_r \cdot P_{H_2} \\ \dots\dots\dots (10)$$

すなわち、この場合には水素放出速度 R_{H_2} は溶鉄中水素濃度の 2 乗に比例するか、又は溶解雰囲気の水素分圧の 1 次比例する。

以下に上式の反応速度式を基にして、反応速度に及ぼす諸条件につき検討した結果を示す。

4.2 キャリヤガス流量の影響

既述のように素過程 (iii) はキャリヤガス流量によつて著しく影響される。従来この種の検討ではキャリヤガス流量のみを問題として来たが、本質的にはガス-金属界面近傍ガス側のガスの流れに関係しており、装置の幾何学的形状、キャリヤガス吹き付け高さ (Lance height)、およびキャリヤガス流量の 3 者につき検討する必要⁸⁾が

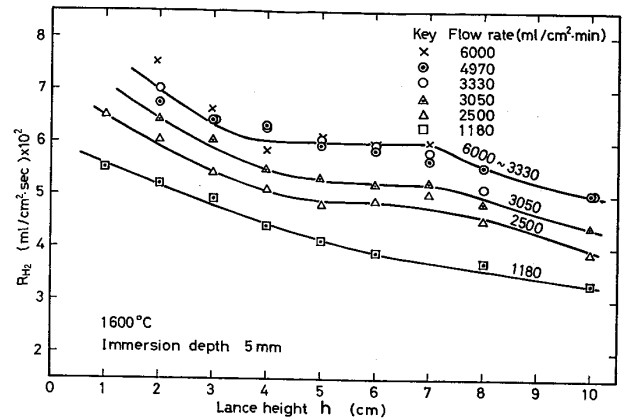


Fig. 3. Effect of Ar blowing height and the flow rate of carrier gas on the rate of hydrogen desorption.

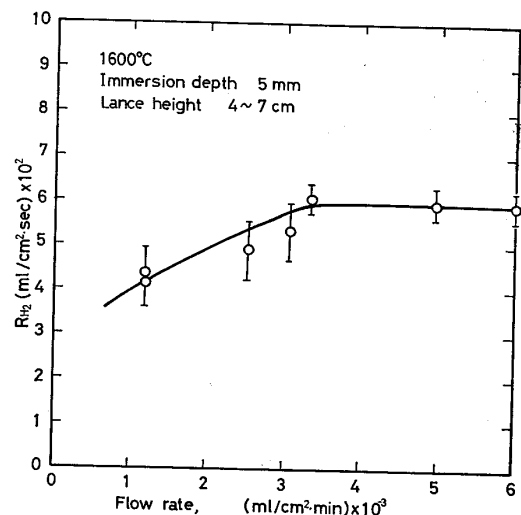


Fig. 4. Effect of the flow rate of carrier gas on the rate of hydrogen desorption.

ある。装置の幾何学的形状が同じ場合には吹き付け高さ
とキャリヤガス流量の影響につき検討すればよく、本研究ではアルミナ管浸漬深さを 5 mm とし、種々のキャリヤガス流量下で吹き付け高さを変化して水素放出速度を測定した。その結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。これらより分かるように、キャリヤガス流量 3 300~6 000 ml/cm²·min、吹き付け高さ 4~7 cm の範囲では水素放出速度は一定値を示し、ガス側における物質移動抵抗は一定で無視できる。したがって以後の測定はガス流量 4 000~4 500 ml/cm²·min、吹き付け高さ 4.5~5 cm で行った。また Fig. 3 の結果によると、いずれのキャリヤガス流量においても、吹き付け高さを小さくすると水素放出速度は大きくなっている。これはキャリヤガスにより溶鉄表面が攪拌されているためと考えられ、このことから、後述するように、溶鉄の水素放出反応はガス-金属界面溶鉄側境界層の物質移動律速であることが

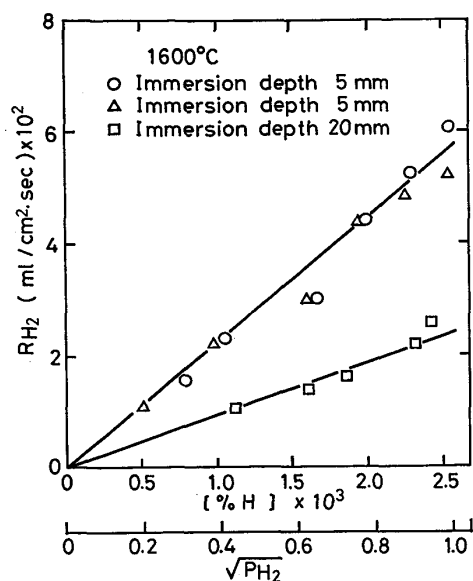


Fig. 5. Relation between the square root of hydrogen partial pressure and the rate of hydrogen desorption.

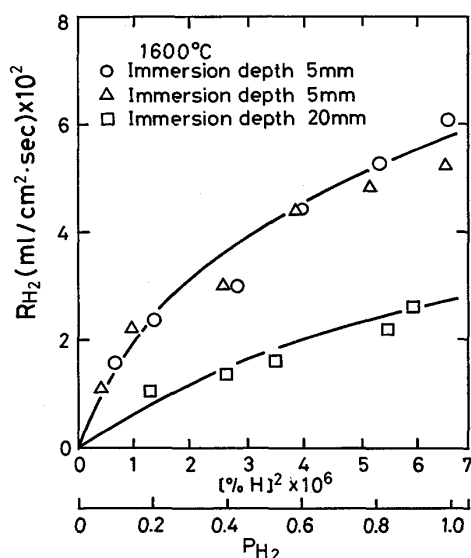


Fig. 6. Effect of hydrogen partial pressure on the rate of hydrogen desorption.

予想される。

4.3 反応次数

これまでの測定は $P_{H_2} = 1$ で行つて来たが、 H_2 -Ar 混合ガスを溶解雰囲気ガスとして使用し、水素分圧を種々に変化して、既述の(7)式と(10)式のいずれが成立するかについて検討した。その結果を Fig. 5, Fig. 6 に示す。これより溶鉄の水素放出速度は溶解雰囲気の水素分圧の平方根に比例する。すなわち、溶鉄中水素濃度の1次反応で示され、溶鉄側物質移動律速であることが推測される。

4.4 溶鉄攪拌の影響

反応速度に及ぼす攪拌の影響は、素過程(i)と(ii)のいずれが律速過程であるかを示す重要な決め手である。本研究は高周波炉溶解(周波数 300 kHz)であり、溶鉄は著しく攪拌されているが、これにアルミナ管を浸漬すれば、水素放出面である浸漬管内の自由表面における溶鉄の攪拌状態はアルミナ管浸漬深さにより著しく影響される。本系のように複雑な系では、アルミナ管浸漬深さと水素放出面における溶鉄の流動状態を定量的に示すことは困難であるが、浸漬深さの変化は攪拌状態の変化を定性的に示していると考えられる。ところで水素放出速度は1次反応で示されることより、(7)式に従つて求めた物質移動係数とアルミナ管浸漬深さの関係を対数関係で示した1例を Fig. 7 に示す。これより溶鉄の水素放出速度はアルミナ管浸漬深さ、すなわち、溶鉄の攪拌状態によつて著しく影響されることが分かる。また $\log K_L$ の値は $l = 10$ mm 程度を境として2つの線分で示されるが、浸漬深さがこれ以上深い範囲では、アルミナ管内溶鉄の攪拌に及ぼす溶鉄本体の流動効果の少ない停滞層ができるためではないかと考えられる。

ところで Fig. 7 における $\log K_L$ の $\log l = 0$ への延長は溶鉄自由表面 (free surface, 正確にはアルミナ管浸漬深さ 1 mm) における物質移動係数を示す。従つて以後はこの値を主として検討することにする。

4.5 温度の影響

$P_{H_2} = 1$ atm, アルミナ管浸漬深さ 5 mm で測定温度を変えた測定値を上述の方法で溶鉄自由表面に換算した場

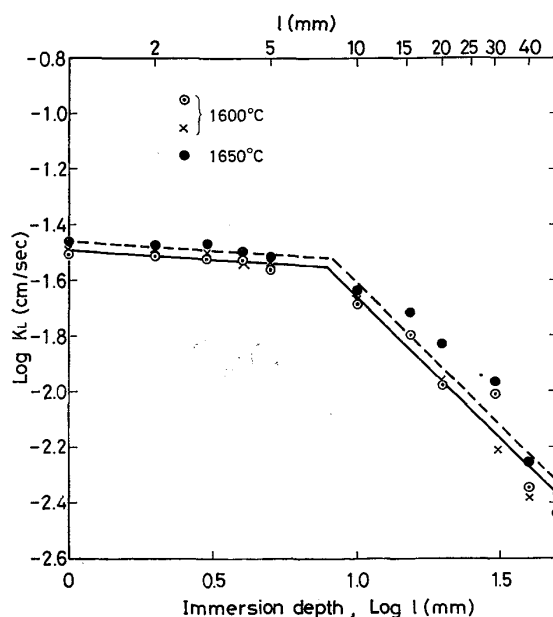


Fig. 7. Relation between mass transfer coefficient and immersion depth.

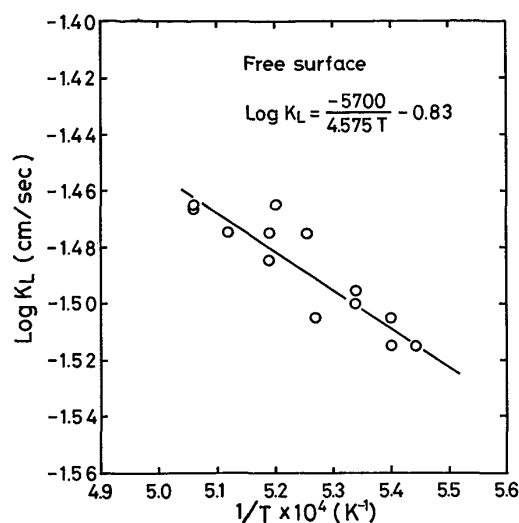


Fig. 8. Relation between mass transfer coefficient and temperature in liquid pure iron.

合の物質移動係数と温度の関係を Fig. 8 に示す。

Fig. 7 および Fig. 8 の結果から分かるように、溶鉄の水素放出速度は、温度が高くなる程大きくなり、次の実験式で示される。

$$\log K_L = \frac{-5700}{4.575T} - 0.83 \quad \text{..... (11)}$$

活性化エネルギーとして 5.7 kcal/mol が得られた。ところで溶鉄中水素の拡散の活性化エネルギーとして、最近の測定値^{9)~15)}の平均的な値は 3.7 ± 2 kcal/mol 程度であり、本測定の結果と近似の値である。上式より 1600°C における物質移動係数として $K_L(1600^\circ\text{C}) = 3.16 \times 10^{-2}$ cm/s の値が得られる。これまでの 2, 3 の研究者との比較を示せば Table 2 のようで、本研究の結果は鈴木、谷口⁴⁾らおよび H. BESTER と K. W. LANGE⁵⁾の値に近い。

以上のように、溶鉄の水素放出速度は溶鉄中水素濃度の 1 次反応であり、攪拌の影響が大きく、活性化エネルギーの値は小さく溶鉄中水素拡散のそれに近いことより、十分な量のキャリアガスを流した状態における反応の律速過程はガス-メタル界面溶鉄側境界層における物質移動であると推論でき、溶鉄の窒素放出反応¹⁶⁾とは著しく異なることが分かる。

4.6 合金元素の影響

鉄合金の水素放出速度を検討するためには、Fe-j 2 元素の飽和水素溶解度と密度に関するデータが必要である。

Fe-j 2 元素合金の飽和水素溶解度は次式により求めた。すなわち前述 (6) 式において

$$K_H = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] f_H / \sqrt{P_{H_2}} \quad \text{..... (12)}$$

$$\log f_H = e_H^j \cdot [\%j] \quad \text{..... (13)}$$

$$\text{それ故, } \log [\%H] = \log K_H - e_H^j \cdot [\%j] + 1/2 \log P_{H_2} \quad \text{..... (14)}$$

(14) 式における $\log K_H$ および e_H^j の値としては不破、萬谷⁷⁾¹⁷⁾らの値を用いた。

また純溶鉄の密度は $\rho_{Fe} = 7.26 - 0.001(T^\circ\text{C} - 1500)$ g/cm³¹⁸⁾, Fe-Cr と Fe-Ni 合金は Vegard's law が成立するとして、 $\rho_{Cr} = 6.4$ g/cm³ (1)¹⁸⁾, $\rho_{Ni} = 7.54$ g/cm³¹⁸⁾, Fe-Si 合金の密度は Dzhemilev¹⁸⁾ らの結果、Fe-C 合金は WIDAWSKII らの¹⁸⁾の値を用い、(5) 式に従って物質移動係数と合金元素の関係を求めた。

合金元素としては C, Si, Ni, Cr の 4 元素について測定したが、ほとんど影響のなかった Fe-Ni 系の実測例を Fig. 9 に、また最も影響の大きい Fe-Si 系の実測例を Fig. 10 に示す。Fig. 10 にはかなりのばらつきはあるが、Si 濃度と共に物質移動係数の大きくなることが分

Table 2. Mass transfer coefficient and activation energy in the kinetics of hydrogen desorption from liquid iron.

Authors	Mass transfer coefficient $K_L \times 10^2$ (cm/sec)	Activation energy Kcal/mol	Method
H. Knuppel F. Oeters (1962)	9.1 (1600°C)	—	Constant volume method (Induction furnace)
W. M. Boorstein R. D. Pehlke (1969)	11.2 (1600°C)	3.4~10.4	Sieverts method (Induction furnace)
K. Suzuki K. Taniguchi (1976)	1.04 (1580°C)	7.0	Carrier gas method (Resistance furnace)
H. Bester K. W. Lange (1976)	1.6 (1600°C)	6.5	Sieverts method (Induction furnace)
Present work	3.16 (1600°C)	5.7	Carrier gas method (Induction furnace)

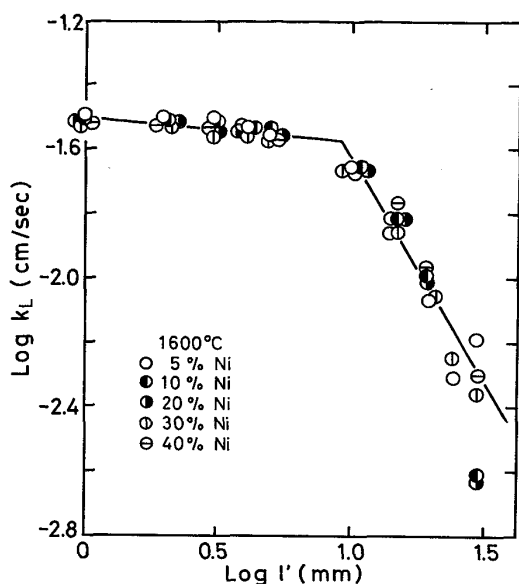


Fig. 9. Relation between mass transfer coefficients and immersion depth in liquid Fe-Ni alloys.

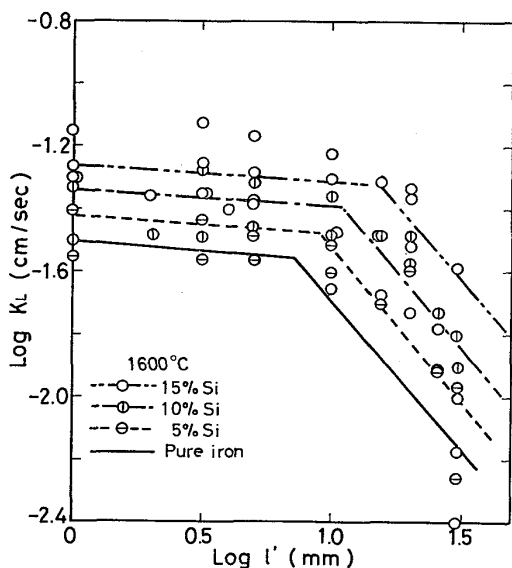


Fig. 10. Relation between mass transfer coefficient and immersion depth in liquid Fe-Si alloys.

かる。

これらの結果をまとめて合金組成との関係を示せば Fig. 11 のようである。すなわち Si は水素放出速度を大きくし、Ni はほとんど影響がなく、Cr と C は水素放出速度を小さくすることが分かる。

最近鉄合金中の水素の拡散係数について^{2, 3}の報告^{14) 15) 19) 20)}が提出されているが、最も広い組成範囲について測定した H. BESTER と K. W. LANGE¹⁵⁾の結果を示せば Fig. 12 のようである。Fig. 11 と Fig. 12 の間には非常によい対応のあることが分かる。物質移動係

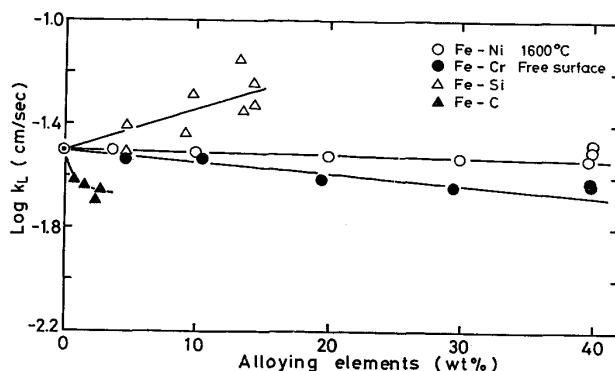


Fig. 11. Effect of alloying elements on the mass transfer coefficient in liquid iron at 1600°C.

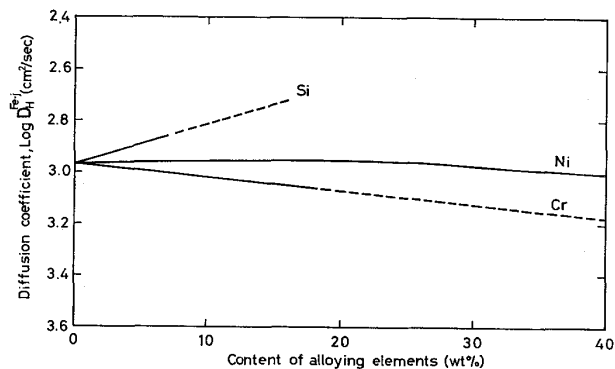


Fig. 12. Diffusion coefficient of hydrogen in Fe-j alloys (after H. BESTER and K. W. LANGE).

数と拡散係数の間にはモデルより次式が提出されている。

$$a) \text{ 境界膜説 } k_L = D_H^{Fe-j} / \delta \quad (15)$$

$$b) \text{ 浸透説 } k_L = 2\sqrt{D_H^{Fe-j} / \pi \cdot \tau} \quad (16)$$

$$c) \text{ 表面更新説 } k_L = \sqrt{D_H^{Fe-j} \cdot S} \quad (17)$$

ここで、 D_H^{Fe-j} : Fe-j 合金中水素の拡散係数、 δ : 境界膜厚さ、 π : 円周率、 τ : 界面の流れ素片の接触時間 (s)、 S : 全接触面積のうち単位時間あたりに更新される面積の割合 (1/s)。

また次元解析によれば⁸⁾、 $Sh = A \cdot Re^n \cdot Sc^m$ より

$$k_L = B(D_H^{Fe-j})^{m'} \quad (18)$$

ここで、 Sh : シャーウッド数、 Re : レイノルズ数、 Sc : シュミット数、 A , B , n , m' は系により決まる定数。

したがって、物質移動係数と拡散係数の関係を検討してみることは意義がある。Fig. 13 に H. BESTER と K. W. LANGE¹⁵⁾による鉄合金中水素の拡散係数と本研究における物質移動係数の関係を対数関係で図示した。結果は多少のばらつきはあるが、その勾配は約 1 であり、境

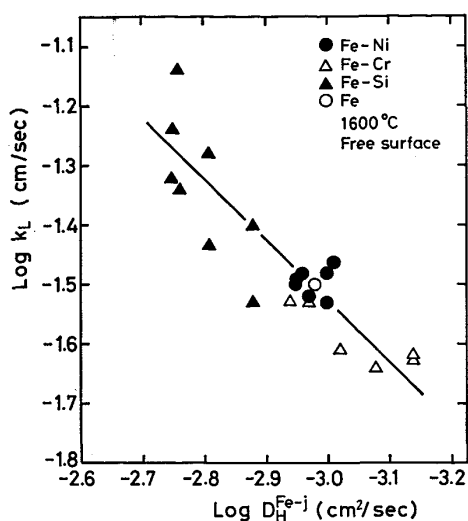


Fig. 13. Relation between mass transfer coefficient and the diffusion coefficient of hydrogen in Fe-X alloys at 1600°C.

(D_H^{Fe-j} : after H. BESTER and K. W. LANGE)

膜説を支持するような結果が得られた。

5. 結 言

アルゴンをキャリアガスとし、溶鉄中水素濃度が一定で既知の溶鉄からの水素放出速度を測定して次の結果を得た。

(1) アルゴン吹き付け高さ 4~7 cm にてキャリアガス流量 3300 ml/cm²・s 以上では、水素放出速度はキャリアガス流量に無関係に一定になり、ガス側物質移動抵抗は無視できる。

(2) 水素放出速度は溶鉄中水素濃度の 1 次反応で示される。

(3) 溶鉄の攪拌は水素放出速度に大きい影響をもっている。

(4) 溶鉄の水素放出反応の活性化エネルギーとして 5.7 kcal/mol の低い値が得られた。

(5) 以上の結果より溶鉄の水素放出反応はガス-メタル界面溶鉄側の物質移動律速と考えられ、1600°C における物質移動係数として $K = 3.16 \times 10^{-2}$ cm/s が得られた。

(6) 合金元素の影響として、炭素とクロムは物質移動係数を減少せしめ、ニッケルはほとんど影響がなく、珪素はこれを増大せしめる。

(7) 各合金元素における物質移動係数の変化と、

H. BESTER と K. W. LANGE¹⁵⁾ により測定された鉄合金中水素の拡散係数との間にはよい相関関係のあることが分かった。

終わりに当たり、本研究遂行に協力していただいた荒井修、山崎一樹、高橋秀道の各工学士、東北大学工学部助手丸山信俊学士、同技官手嶋周吉、小倉勝広氏および有益な御助言をいただきました東北大学工学部助教授菊池淳博士、同名誉教授不破祐博士に深く感謝します。なお本研究は昭和 51, 52 年度科学研究補助金（一般研究 C）をうけたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 長 隆郎, 高田政記, 井上道雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1309
- 2) W. M. SMALL, R. H. RADZILOWSKI, and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 4 (1973), p. 2045
- 3) W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1843
- 4) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, 62(1976), p. 605
- 5) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 333, p. 665
- 6) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729, p. 736
- 7) 野崎洋彦, 萬谷志郎, 不破 祐, 的場幸雄, 小野健二: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1823
- 8) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 191
- 9) O. NYQUIST: Jernkont. Ann., 152 (1968), p. 61
- 10) N. M. EL-TAYEB and N. A. D. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1345
- 11) S. MAEKAWA and T. TANIGUCHI: Proceeding ICSTIS, ISIJ (1971), Part I, p. 559
- 12) M. Y. SOLAR and R. I. L. GUTHRIE: Met. Trans., 2 (1971), p. 457
- 13) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 207
- 14) P. J. DEPUYDT and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 3 (1972), p. 525
- 15) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977), p. 487
- 16) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1443
- 17) 萬谷志郎, 不破 祐, 小野健二: 鉄と鋼, 53 (1976), p. 101
- 18) 溶鉄溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会編 (1972)
- 19) M. E. SACRIS and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 1 (1970), p. 3377
- 20) J. H. WRIGHT and M. G. HOCKING: Met. Trans., 3 (1972), p. 1749