

Fe-O-J 系および Fe-S-J 系溶鉄の窒素吸収速度*

長 隆郎**・岡村正義***・井上道雄**

The Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Fe-O-J and Fe-S-J Alloys

Takao CHOH, Masayoshi OKAMURA, and Michio INOUE

Synopsis

The rates of nitrogen absorption in the ternary liquid iron, Fe-O-J, at several oxygen levels were measured at 1600°C. The results show that chromium and vanadium clearly increase the apparent mass transfer coefficient in any oxygen levels, as chromium and vanadium increase up to about 2%. Manganese and nickel have virtually no effect on the apparent mass transfer coefficient. The deoxidizing elements, such as chromium and vanadium, act as counter-poison for surface active oxygen. However, it is reasonable to consider that oxygen at the gas-metal interface mostly remains near interface, and acts as a resistant substance, even if the deoxidizing elements are present.

It is further observed that carbon, manganese and silicon in the ternary liquid iron, Fe-S-J, have virtually no effect on the apparent mass transfer coefficient, probably because of the lower affinities of these elements to sulphur and the weaker effect of sulphur on the rate of nitrogen absorption than oxygen.

(Received Dec. 21, 1969)

1. 緒 言

溶鉄の窒素吸収速度に関する研究は近年かなり多くの研究者によつて行なわれているが¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾, 著者らの測定によつても吸収速度におよぼす諸元素の影響がかなり明らかになった⁶⁾⁷⁾. すなわち窒素吸収過程に著しい影響をおよぼすものは表面活性元素といわれる酸素もしくは硫黄であつて, これらがそれぞれ単独に存在する場合の窒素の吸収過程については 2, 3 の興味ある結果を得た⁷⁾.

しかしながら, 既発表⁶⁾の Fe-O-Si 系溶鉄についてみるように, 酸素との親和力の強い元素が共存する場合の影響についてはなお検討の余地が残されている. すなわち種々の共存元素の窒素吸収におよぼす影響は溶鉄の酸素濃度を考慮に入れた広範な研究をしないかぎり, それらが直接影響するものか, あるいは間接的に影響するものかを明らかにすることができない.

また酸素とともに窒素吸収に著しい影響が認められる Fe-S 系溶鉄についても共存する諸元素の影響を一応明らかにしておくことが望ましい。

そこで, 本研究としては Fe-O-Si 系と同様に酸化物を生じない濃度条件下で一定酸素の溶鉄の窒素吸収速度におよぼす Cr, V, Mn および Ni の影響を求め, 次に Fe-S 系において硫黄の活量に大きな影響をおよぼす

C, Mn および Si を添加し, それらの影響を測定することにした. なお, 基本となる Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度およびこれにおよぼす窒素分圧の影響については従来の測定結果を再確認した.

2. 実験装置および方法

実験装置および方法は従来と同様であり⁶⁾⁷⁾, 測定は Fe-O-J 系では 1600°C, Fe-S-J 系では 1550°C および 1600°C で行なつた. 溶鉄中の酸素の調整は以下の方法によつた.

1) 0.002~0.004%O: 電解鉄に少量の Fe-C 合金を添加し, 大型真空溶解炉にて真空脱酸した純鉄 (0.002%O) を切断し, これをアルゴン中にて溶解した.

2) 0.005~0.01%O: 表面を研磨した電解鉄に合成した Fe-C 合金を少量添加し, $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg の真空度の下で約 30 min 間真空脱酸した.

3) 0.01~0.02%O: 表面を研磨した電解鉄を Ar: H₂=1:1 の雰囲気の下で 1~2 hr 溶解した.

4) 0.02~0.03%O: 大型真空溶解炉にて溶製した低酸素鉄 (0.002%O) と研磨した電解鉄とを適当に配合

* 昭和 43 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 43 年 12 月 21 日受付

** 名古屋大学工学部 工博

*** (株) 神戸製鋼所

し、アルゴン雰囲気にて溶解した。

5) 0.04%O : 表面を研磨した電解鉄をそのままアルゴン中にて溶解した。

6) 0.04%O 以上 : 試薬 Fe_2O_3 にてペレットを作製し、これを電解鉄とともにアルゴン中にて溶解した。

一方、硫黄濃度の調整には合成した Fe-S 合金 (約 32% S) を使用した。また、Cr は電解脱ガスクロム (99.76% Cr), V は 99.5% V, Mn は電解マンガ (99.9% Mn 以上), Ni は高純度ニッケル ($\text{Ni} + \text{Co} > 99.95\%$, $\text{Co} < 0.03\%$), Si は金属シリコン (98.92% Si), C は合成した Fe-C 合金を用いた。諸元素の分析法は以下の方法によつた。Cr および Mn は吸光光度法および容量法, V および C は容量法, Ni, S および Si は重量法, 酸素は真空溶融法, 窒素は水蒸気蒸溜法によつた。

3. Fe-O-J 系溶鉄の窒素吸収速度

製鋼過程においては一般に溶鋼は酸素とともに種々の共存元素を含むので、Fe-O-J 系溶鉄の窒素吸収速度についての知見は実際上からも重要である。ここでは Fe-O-J 系をとりあげたが、主として脱酸性元素を対象とした。

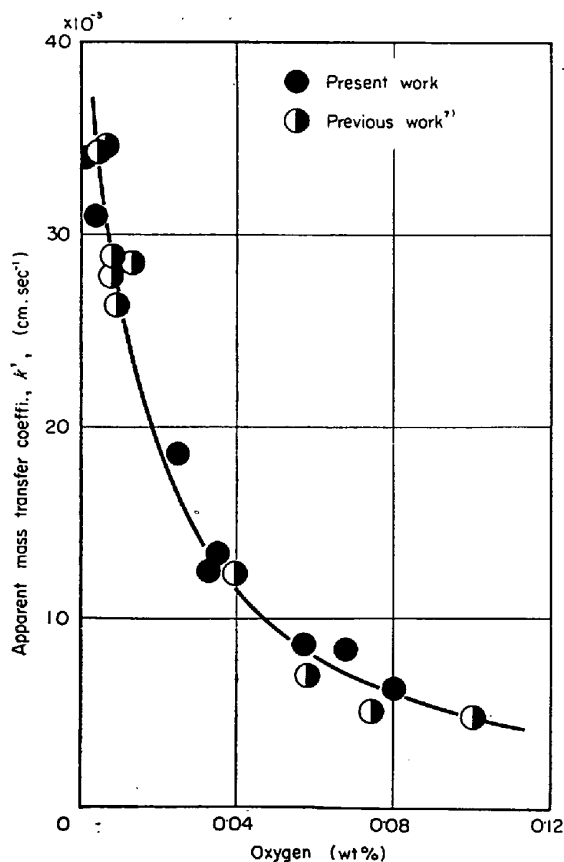


Fig. 1. Effect of oxygen on the apparent mass transfer coefficient. 1600°C, 1 atm P_{N_2} .

3.1 Fe-O 系溶鉄

Fe-O 系溶鉄は本研究の基本となるので、これまでの著者らの測定結果⁶⁾をさらに確認する意味から再度測定した。その結果、Fig. 1 に示すように見かけの物質移動係数 k' の値と酸素濃度の関係は既報の結果とよく一致した。以後この測定結果を基準にすることにした。

3.2 Fe-O-Cr 系溶鉄

溶鉄の窒素吸収速度におよぼす Cr の影響に関する既往の研究によれば、Cr は吸収速度を速くするが、見かけの物質移動係数の値に対してはほとんど影響しないものとみなされてきた⁵⁾⁶⁾。しかしながら、既発表⁶⁾の Si による特異な影響、および Cr の酸素に対する強い親和力から判断し、Cr による真の影響を測定するためには、当然溶鉄中の酸素濃度を限定して行なわなければならない。

そこで酸素濃度を 0.002~0.068%O の範囲内において種々のレベルに保持し、酸化物が生成しない Cr 濃度範囲内において Cr を添加し、 k' の値を求めることにした。Fig. 2 はそれらの測定結果を示すが、いずれの酸素濃度レベルにおいても k' の値は少量の Cr 濃度の増加とともに大きくなることが明らかである。この影響は低酸素であるほど著しく、なおかつ 0.003%O の例にみるように約 2% Cr 以上においてはほぼ一定値となる。これは Si による影響ときわめてよく類似している。

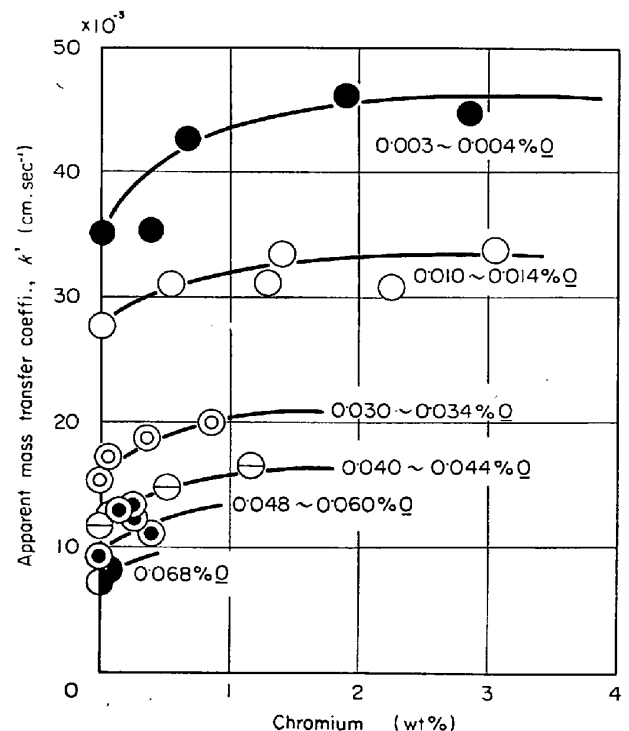


Fig. 2. Effect of chromium on the apparent mass transfer coefficient. 1600°C, 1 atm P_{N_2} .

3.3 Fe-O-V 系溶鉄

一方, Vについても酸素濃度を 0.003% および 0.006~0.013%O に保持し, Vを約 1.8% まで添加して k' の値を求めた. その結果 Fig. 3 に示すように k' の値はやはり少量の V濃度の増加とともに大きくなり, 約 2% V以上においてほぼ一定値を示し, この場合においても

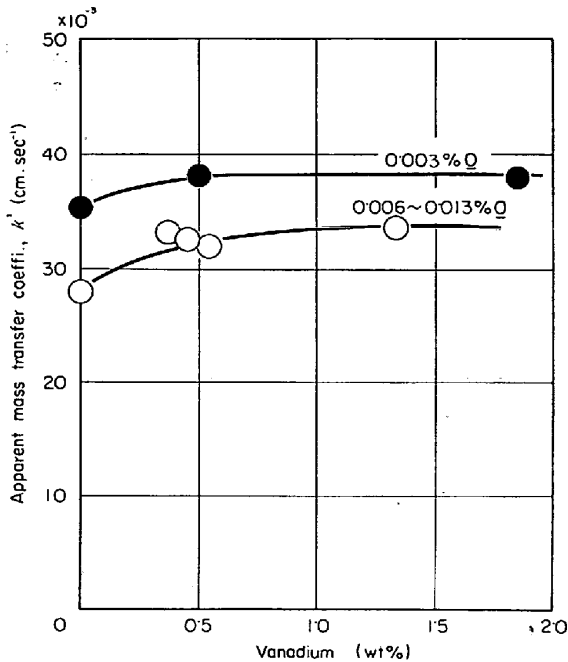


Fig. 3. Effect of vanadium on the apparent mass transfer coefficient. 1600°C, 1 atm P_{N_2} .

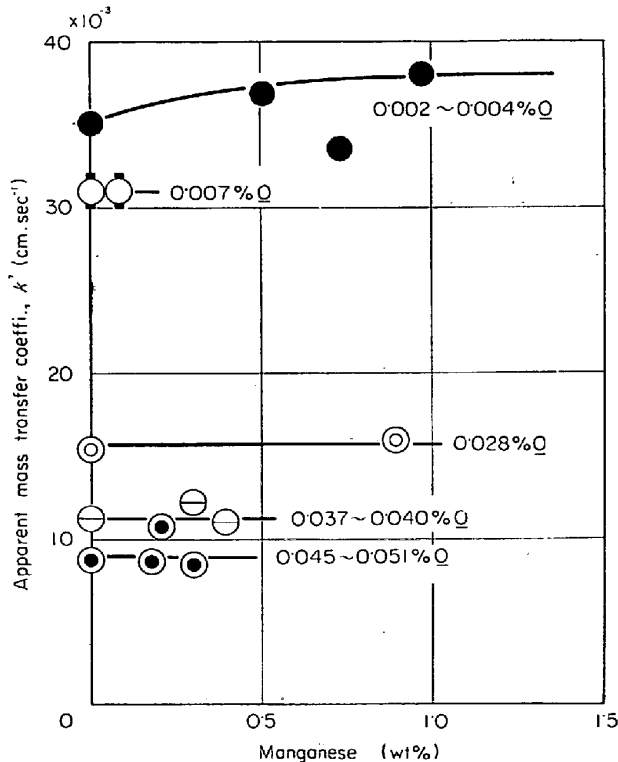


Fig. 4. Effect of manganese on the apparent mass transfer coefficient. 1600°C, 1 atm P_{N_2} .

Si あるいは Cr と同じ傾向が見られる.

3.4 Fe-O-Mn 系溶鉄

窒素吸収速度におよぼす Mnの影響についても種々の酸素レベルにおいて測定した. その結果, Fig. 4 に示すように約 0.002%O における k' の値は Mn 濃度の増加とともにわずかに大きくなるが, 一般に酸素濃度の増加に伴い Mn による影響はほとんどみられなくなる.

3.5 Fe-O-Ni 系溶鉄

Ni の影響についても一定酸素濃度の下で測定した結果, Fig. 5 に示すように, Ni はほかの諸元素に比較して k' の値に対してほとんど影響をおよぼさないことが明らかである.

以上, Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度におよぼす諸元素の影響として 4 元素について測定したが, 本研究範囲内についてみれば, 脱酸力のある元素は Si と同じような挙動を示し, 特に Cr の影響の著しいことが明らかとなった.

次に, k' の値が添加元素の濃度増加に伴い大きくなる理由について考察してみよう. その主なる原因としては添加元素によるいわゆる窒素の吸着を妨害する毒作用の弱화가考えられる. しかも既発表⁷⁾と同じ方法によつて測定すれば, この弱化について明白にすることができる.

すなわち, Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度は低酸素ならば窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するが, 酸素濃度の増

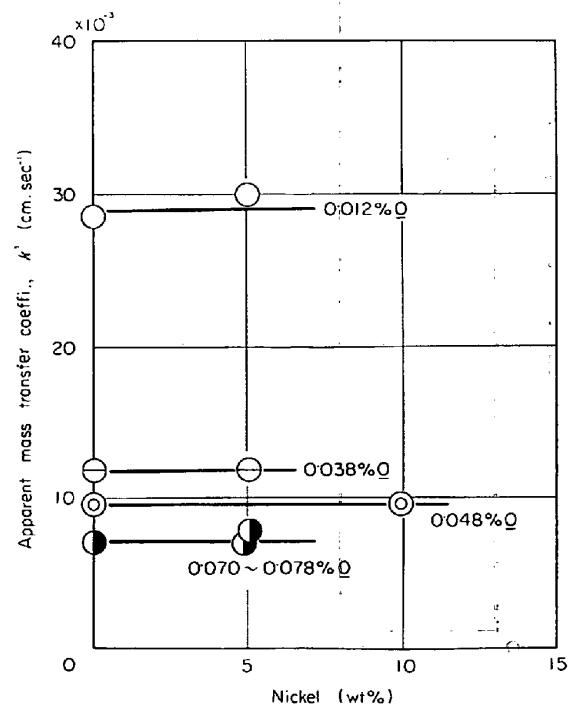


Fig. 5. Effect of nickel on the apparent mass transfer coefficient. 1600°C, 1 atm P_{N_2} .

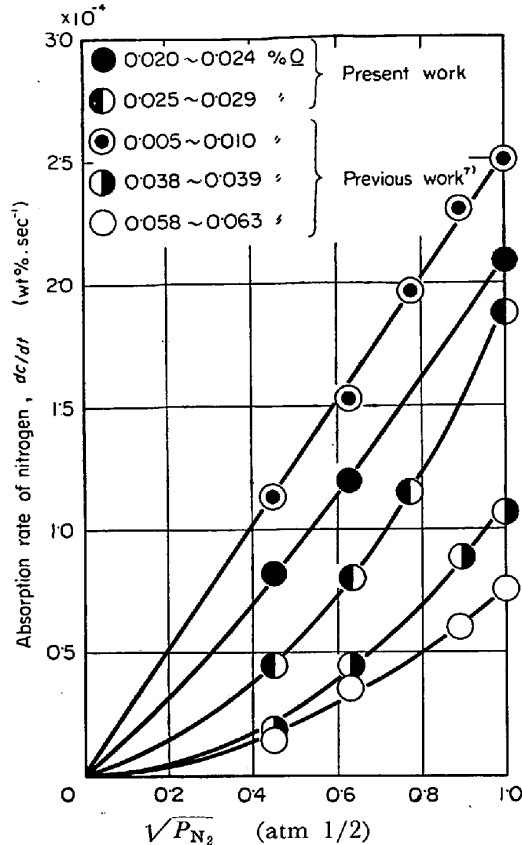


Fig. 6. Relation between nitrogen absorption rate and square root of nitrogen partial pressure, $\sqrt{P_{N_2}}$, at 1600°C.

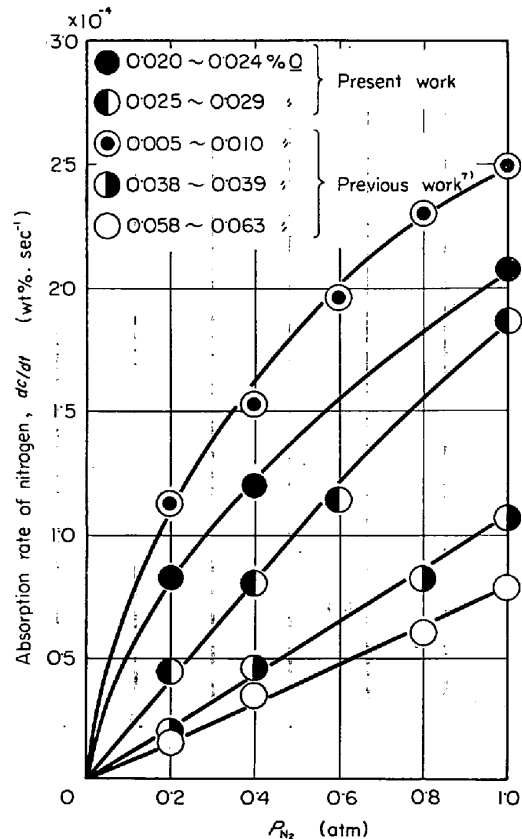


Fig. 7. Relation between nitrogen absorption rate and nitrogen partial pressure at 1600°C.

加とともにしだいに窒素分圧 P_{N_2} そのものに比例し始める。このときの溶鉄中の酸素濃度と、Fe-O-Cr 系についてこれと同様な傾向を示す酸素濃度とを比較すればよい。

Fig. 6 および Fig. 7 は既報⁷⁾の Fe-O 系溶鉄の測定結果に新たに求めた値を加えた結果を示すが、吸収速度は酸素濃度が 0.025~0.029% O に達したとき、ほぼ P_{N_2} に比例するとみなすことができる。これは既述⁷⁾のように窒素吸収過程における 3つの素過程（気相内拡散、界面反応、液相内拡散）のうち、吸収速度が主として界面の吸着速度に律速され始めた結果と考えられる。

一方、Fe-O-Cr 系溶鉄については Cr 濃度を約 1% Cr に、酸素濃度をそれぞれ 0.03% O および 0.044% O に保持して窒素分圧の影響を測定した。その結果、Fig. 8 において実線は Fe-O 系、破線は Fe-O-Cr 系、 n の値は各直線の勾配をそれぞれ示すが、Fe-O-Cr 系の吸収速度は 0.044% O に達してようやく P_{N_2} に比例し始め、前述の Fe-O 系における 0.025~0.029% O よりも高酸素濃度に移動している。したがって、Fe-O-Cr 系溶鉄の

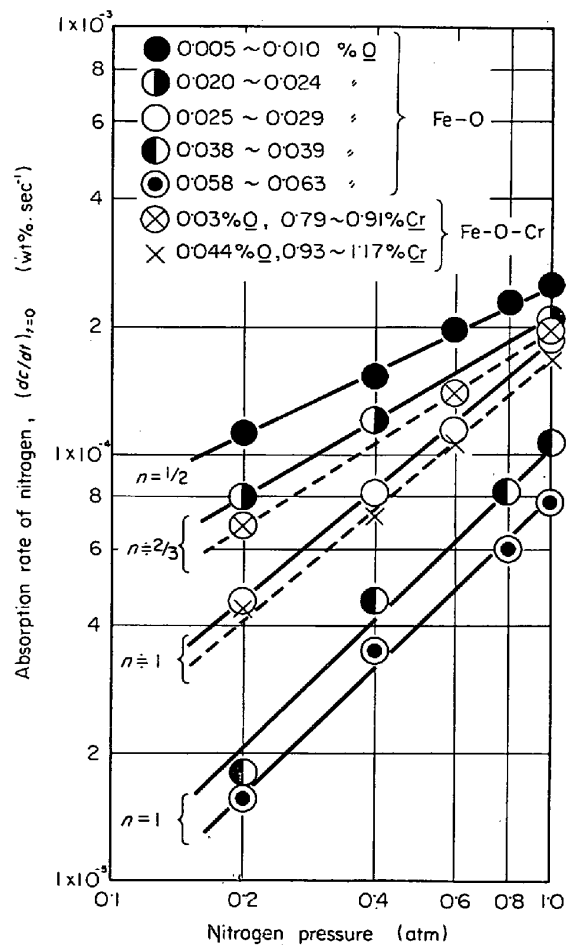


Fig. 8. Relation between nitrogen absorption rate in the Fe-O melts and Fe-O-Cr melts and nitrogen partial pressure at 1600°C.

窒素吸収速度は Fe-O 系よりも高酸素において窒素の吸着速度に律速されるとみなすことができる。しかもこの原因は共存する Cr 原子が酸素の毒作用を弱化する結果とみるべきである。

しかしながら、測定した k' の値は酸素との親和力の大きい元素の共存により多少大きくなるとはいえ、全体としてはやはり酸素濃度の増加により著しく低下するとみなすことができる。したがって、前述のように毒作用は添加元素によつて弱化したとしても、酸素自身は界面における存在形態のいかにかわからず、なお界面の近傍に留まり抵抗因子となると考えることが妥当と思われる。

ところで吸着の毒作用そのものの本質がいまだ必ずしも明らかでないので、この添加元素による毒作用の弱化的に進行するかを決めることは非常にむずかしいが、次のような 2, 3 の考察をすることができる。

既発表⁹⁾のように界面に Fe イオンと酸素イオンがたがいに配向して電気 2 重層を形成する場合、添加元素はその配向性を乱す働きを持つならば、結局その元素は界面において窒素の吸着解離を直接妨害する酸素の割合を減少する。また界面活性元素はある種の凝集物 (Associate) を形成するという既往の考え⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾をさらに進展し、添加元素は酸素原子の周囲に一定数まで配位して毒作用を弱めるならば、約 2% 以上において k' の値が一定値となるのはその配位が完了したときと解釈することができる。

一方、この場合にも (1) 式のような Langmuir の吸着等温式が成立するものと仮定すると

$$a_o = k_o \cdot \theta_o / (1 - \theta_o) \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 a_o = 酸素の活量、 θ_o = 酸素の占める吸着 site の割合、 k_o = 定数とする。(1) 式を添加元素の濃度 X によつて微分すると (2) 式になる。

$$\frac{da_o}{dX} = k_o \cdot \frac{1}{(1 - \theta_o)^2} \cdot \frac{d\theta_o}{dX} \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式において $da_o/dX < 0$ 、すなわち添加元素によつて酸素の活量が低下すれば、 $d\theta_o/dX < 0$ になり、したがって、全体として毒作用は小さくなる。しかしながら、このような取扱いによつて説明することのできる範囲は本研究において約 1% までであり、それ以上において k' の値が一定となること、および後述する Fe-S-J 系溶鉄における諸元素の挙動を論ずることはできない。しかも、J. H. SWISHER, E. T. TURKDOGAN¹¹⁾ も指摘しているが、(1) 式の k_o の値は吸着酸素量に依存し、かならずしも一定値にならないことも考慮しなければならない。

また、このような第 3 元素の影響は酸素に対するいわゆる脱酸力の大きさに無関係ではないように思われるの

で、それぞれの酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG° の値をとり k' との関係を考察してみよう。

Table 1. Standard free energy of formation of oxides and sulfides at 1600°C¹²⁾¹³⁾.

Oxides	ΔG° (Kcal/gram atom J)	Sulfides	ΔG° (Kcal/gram atom J)
FeO·Cr ₂ O ₃	- 82	CS	+ 16
FeO	- 35	CS ₂	- 6
MnO	- 58	COS	- 54
NiO	- 18	FeS	- 15
SiO ₂	- 130	Mns	- 34
V ₂ O ₂	- 63	SiS ₂	- 61 (298°K)

いまここで取上げる諸元素の酸化物の ΔG° の値は既往の研究者¹²⁾¹³⁾によつてかなり報告されているが、これを添加元素の各 1 グラム原子当たりについて示すならば、Table 1 のごとくなる。これらの値と 0.002~0.004%O および 0.006~0.014%O の酸素レベルでの各 Fe-O-J 系溶鉄における最大の見かけの物質移動係数 $k'_{\max}$ の値 (この値は各元素濃度が約 2% 以上に達したときに測定された k' の値に相当する。) との関係を求めると Fig. 9 のようになる。Fig. 9 によれば溶鉄中に共存する元素 1 グラム原子当たりの ΔG° の値が大きくなるほど、 $k'_{\max}$ の値はほぼ直線的に大きくなり、しかも低酸素ほどその傾向が著しく、共存元素の酸素に対

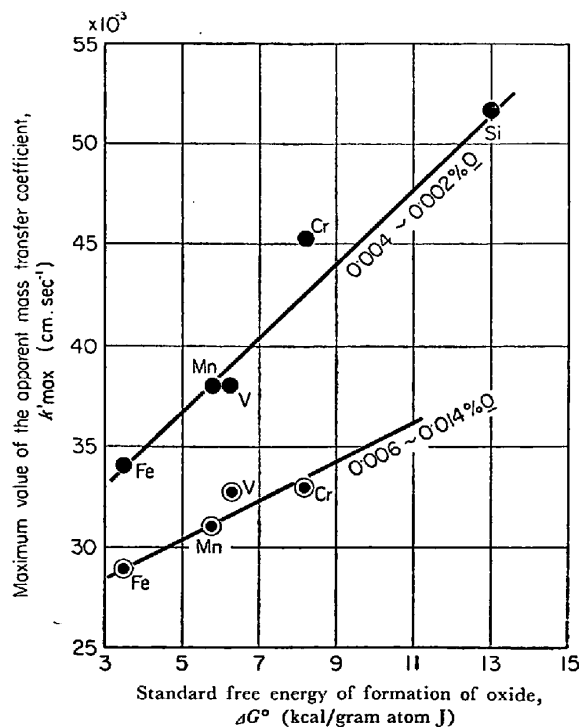


Fig. 9. Relation between standard free energy of formation of oxide and maximum value of the apparent mass transfer coefficient.

する親和力が窒素吸収過程にかなり影響していることが明白である。なお、Si に関する k' max の値については既発表⁶⁾の値を用いた。

4. Fe-S-J 系溶鉄の窒素吸収速度

酸素と同じく硫黄の影響も著しいことはすでに述べたとおりであるが、ここでは硫黄の活量に大きな影響をおよぼす Mn, C および Si を選び、Fe-S 系溶鉄の窒素吸収速度におよぼすこれら諸元素の影響を測定することにした。

すなわち Fig. 10 および Fig. 11 はそれぞれ 1550°C および 1600°C における測定結果を示すが、一般に Fe-S 系の k' の値におよぼすそれら諸元素の影響はほとんど認められない。したがって、それら諸元素は硫黄の活量を著しく変化させるにもかかわらず、窒素吸収速度にはその影響がほとんどあられず吸収速度は溶鉄中に存在する硫黄の絶対量にのみ依存するとみなすことができる。しかも、Fe-O 系溶鉄の窒素吸収過程が Fe-S 系溶鉄の場合と全く異なるとみなすことも理解しがたく、Fe-O-J 系溶鉄の吸収速度が一部酸素の活量によっても説明できるけれども、結局、これら諸元素が共存しても、吸収速度は酸素や硫黄の絶対量に強く依存すると考えることが妥当と思われる。

また、Fe-S-J 系溶鉄についても Fig. 9 の Fe-O-J 系溶鉄と同様に、それら諸元素の硫黄に対する親和力に

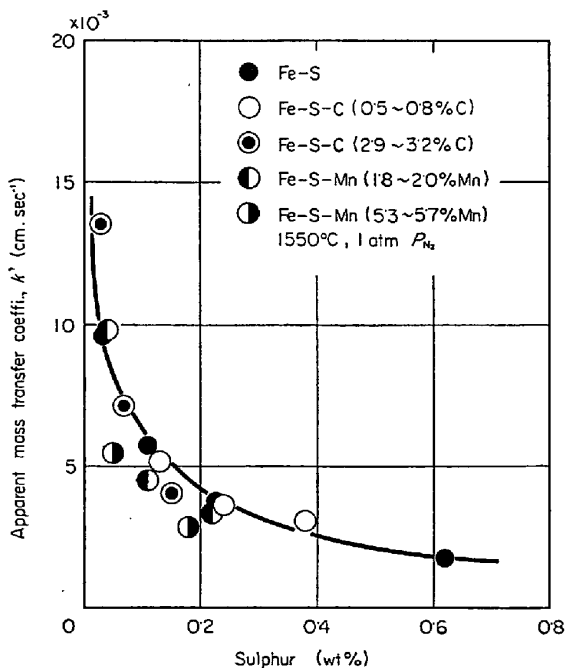


Fig. 10. Effect of carbon and manganese on the apparent mass transfer coefficient of Fe-S melts at 1550°C.

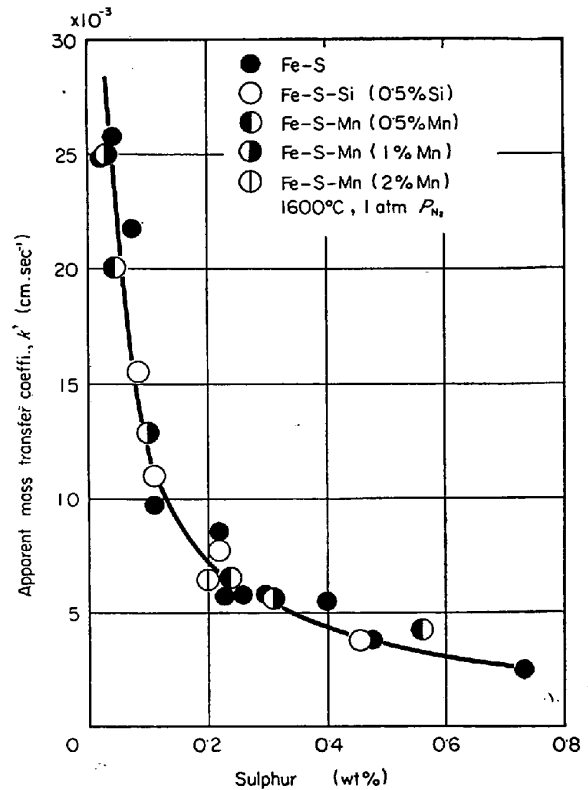


Fig. 11. Effect of silicon and manganese on the apparent mass transfer coefficient of Fe-S system at 1600°C.

よって説明できるはずであるが、Fig. 10 および Fig. 11 に示すように、添加元素による影響はほとんど認められない。その第1の理由は、Table 1 に示すように硫化物の標準生成自由エネルギーの値が酸化物の値に比較して小さく、さらに、硫化鉄と本研究で取上げた他元素の硫化物について ΔG° の値を比較しても、大きな相違がないことに起因すると思われる。

第2の理由は既発表⁶⁾に示すごとく、窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響は酸素による影響よりも小さく、酸素の約 $1/2$ とみなすことができるので、Fe-S-J 系溶鉄においては事実上影響が現われないと考えられる。

以上、Fe-O-J 系および Fe-S-J 系溶鉄の窒素吸収速度を測定し、脱酸元素の共存によつて溶鉄表面の酸素もしくは硫黄の毒作用が弱化するものとして考察したが、この問題を詳細に解くには諸元素の界面近傍における挙動を理解することが最も重要なことであり、やはり界面近辺の溶融体の構造が明らかにされなければならない。

5. 結 言

Fe-O 系および Fe-S 系溶鉄の窒素吸収速度におよぼす諸元素および窒素分圧の影響を測定し、次の結果を得た。

(1) 一定酸素レベルの溶鉄に Cr, V, Mn および Ni を添加した結果, k' の値は Cr および V の濃度が約 2% 以下ならば, その濃度増加に伴ってしだいに大きくなるが, 2% 以上においてはほとんど一定値を示した。また, Mn は低酸素レベルにおいてわずかに影響し, Ni はすべての酸素レベルにおいてほとんど影響しない。

(2) Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度は約 0.03%O で窒素分圧 P_{N_2} に比例するが, Fe-O-Cr 系溶鉄 (約 1% Cr) においては約 0.044%O に達してようやく P_{N_2} に比例し始める。

(3) 酸素の毒作用は脱酸元素の添加により弱まるが, 酸素はなお界面近傍にとどまり抵抗因子となるとみなすことが妥当である。

(4) Fe-S 系溶鉄の窒素吸収速度におよぼす Mn, C および Si の影響は Fe-O 系における Si, Cr および V ほど顕著にあらわれず, ほとんど影響がない。

最後に本研究の一部を担当し, 多大なる協力を下さった岡村禎夫工学士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) L. V. BOGDANDY, G. SCHMOLKE, and I. N. STRANSKI: Zeit. Elektrochem., 63 (1959), p. 758
- 2) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 583
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 4) P. KOZAKEVITCH, and G. URBAIN: Mém. Sci. Rev. Mét., 60 (1963), p. 143
- 5) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 844
- 6) 長, 井上: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1393
- 7) 長, 井上: ibid, 54 (1968), p. 19
- 8) 井上, 長: ibid, 51 (1965), p. 844
- 9) 井上, 長: ibid, 51 (1965), p. 1832
- 10) 井上, 長: ibid, 52 (1966), p. 1418
- 11) J. H. SWISCHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 602
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1960 [Addison-Wesley Publishing Co.]
- 14) A. M. SAMMARIN: Physikalische-chemische Grundlagen der Desoxydation von Stahl, 1960