

論 文

UDC 669.014.6-982/.984 : 669.786 : 669.044.552.3

減圧下における溶鉄，溶融 Fe-Mn および Fe-Cu
合金の脱窒速度*

長 隆 郎**・森 谷 徹***・井 上 道 雄**

Kinetics of Nitrogen Desorption of Liquid Iron, Liquid
Fe-Mn and Fe-Cu Alloys under Reduced Pressures

Takao CHOH, Tooru MORITANI, and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of nitrogen desorption of inductively stirred liquid iron have been measured under reduced pressure at 1600°C and the effects of manganese and copper on the rates are discussed.

The rates of nitrogen desorption are apparently represented by the equation of 2nd order reaction in terms of nitrogen content in liquid iron as shown by the previous investigators under argon atmosphere. The values of the rate constant of nitrogen desorption, k_N , decrease with increasing oxygen content in liquid iron and are nearly agreed with those obtained by other authors at higher concentration range than 0.02%. At low concentrations of oxygen in melts, however, the values of k_N obtained in the present work are higher than any of those by the others, though there are some discrepancies among them. These results are explained by the application of the mixed-control model including the mass transfer in both phases and the chemical reaction at the interface. Although the rate of nitrogen desorption has been regarded as the chemical reaction control, the mass transfer in liquid iron may play an important role on the nitrogen desorption at the lower oxygen range. It is also found that the vapourization of manganese or copper in liquid iron decreases the rate of nitrogen desorption, probably because of the local decrease of interfacial temperature due to the latent heat of vapourization and also because of the decrease of the effective reaction site for the nitrogen desorption.

1. 緒 言

溶鉄あるいは溶融鉄合金のガス-メタル間反応に関する冶金反応速度論的研究は近年著しく発展をみたが，なかでも窒素の吸収^{1)~21)}，放出^{(6)(12)(21)~35)}については多くの関心が寄せられ，本会誌に発表された論文も少なくない．そのなかで注目すべきことは気液界面を通しての窒素の移行に対し，溶鉄中の酸素が著しい影響を与えることで，酸素の表面活性であることの特性が最も目立つてあらわれた例といえることができる．それゆえに，一般に多かれ少かれ酸素を含む溶鋼を対象に窒素の吸収および放出といった現象を議論するときに単純に異相間物質移動論だけで処理することは問題である．もう一つは窒素の吸収速度は1次反応で表わされるが，放出は2次反応になるというみかけ上吸収および放出が非対称であるということもガスの吸収および放出の機構を解明する上に

興味ある話題を提供している．

以上の多くは1気圧の雰囲気下における吸収および放出を取扱ったものであるが，本論文においては従来必ずしも十分明らかにされていない減圧下における脱窒反応に的をしぼり，一応2次反応で表わされている窒素放出が常に気液界面反応律速で解釈することが妥当であるかどうか，また減圧下で蒸発しやすい合金元素，たとえばマンガンあるいは銅の蒸発が脱窒反応にどのような影響を及ぼすかを明らかにしようと試みたものである．

2. 従 来 の 研 究

2.1 溶鉄の脱窒速度に関する研究

溶鉄あるいは溶融鉄合金の脱窒速度に関する従来の研究において，まず測定条件に注目してみると，測定雰囲気に関しては真空⁽²⁷⁾⁽²⁹⁾⁽³¹⁾⁽³⁵⁾，減圧⁽⁶⁾⁽²¹⁾⁽³⁰⁾⁽³²⁾⁽³³⁾，He⁽¹²⁾あるいは Ar 雰囲気^{(22)~26)(23)(34)}，また溶解法も高周波ルツボ

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 52 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1977)

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

*** 住友金属工業(株) (Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

溶解, レビテーション法, 抵抗炉溶解法と異なっている. 一方測定結果についてみると, 脱窒速度は酸素, あるいは硫黄など表面活性成分の共存により著しく低下する点ではすべての研究者で一致している. ただし脱窒速度と表面活性成分濃度との依存関係については必ずしも一致しているとはいえず, 脱窒速度は活性成分濃度の 1 乗²²⁾²⁵⁾または 2 乗¹²⁾²³⁾²⁸⁾に反比例するとみなす 2 つに大別されている. また脱窒速度は液相内の窒素濃度に関して 1 次反応式, 2 次反応式あるいはこれらを定常状態の条件によつて組み合わせた式によつて表わされ, これに応じて脱窒速度の律速過程も液相内物質移動律速⁶⁾²¹⁾²⁹⁾³⁰⁾³⁵⁾, 界面反応律速^{12)22)~25)27)28)}さらにはこれら 2 過程の混合律速²⁶⁾あるいは気相内および液相内物質移動に関する混合律速³⁴⁾など諸説が報告されている.

以上示したように溶鉄の脱窒速度に関する多くの研究結果は必ずしも一致しているとはいえずその主なる原因は測定条件の相違に起因すると思われる.

2.2 溶鉄からの合金成分の蒸発に関する研究

従来溶融鉄合金からの合金成分の蒸発に関しては多くの研究報告があり, 本研究で対象とする Fe-Mn^{36)~42)} および Fe-Cu^{36)~42)} 系についても測定されている. これらの測定結果をみるといずれも蒸発速度を melt 内の合金濃度の 1 次式により取り扱い, 総括的な速度定数が求められている. また蒸発の律速過程については 10^{-1} mm Hg 以下の高真空中においては溶融金属の蒸発速度は雰囲気圧力に依存せず³⁶⁾³⁷⁾⁴²⁾, 界面反応律速とみなされるが, Mn あるいは Cu のように蒸発速度の速い成分を含む鉄合金からのそれら成分の蒸発速度は液相内の物質移動抵抗を加えた混合律速と考えられている³⁷⁾³⁰⁾⁴⁰⁾⁴²⁾. 一方 1 mmHg 以上では蒸発速度は圧力上昇により低下し, 気相内物質移動律速とみなされている.

3. 実験装置および方法

本研究においては脱窒速度の測定に 60kW, 3kHz の高周波誘導真空溶解炉を使用した. まず Fe-O 系では 4 kg の電解鉄および少量の Fe-C 合金を MgO ルツボ (内径 96mm, 高さ 200mm) に装入し, 200mmHg Ar 下で溶解後炉内を減圧にして CO を発生させ脱酸を行なった. その後 40~50 mmHg の純窒素雰囲気下で窒素吸収を行ない窒素濃度を調整した後炉内雰囲気をアルゴン 2×10^{-4} , 0.1 あるいは 6 mmHg に急速に変化し, 1600°C で脱窒処理を開始した. その時を時間零とし適当時間間隔で毎回 20~40 g の試料を石英管にて採取した. また Fe-Mn および Fe-Cu 系では脱酸処理および窒素吸収終了後に電解マンガン (99.9%Mn 以上) ある

いは無酸素銅 (99.99%Cu 以上) を添加し, 同様にして脱窒速度を測定した. Fe-O 系の酸素濃度の調整は Fe-C 合金の添加によつて行なつた. 採取試料中の窒素濃度は水蒸気蒸溜法, 炭素および酸素はクーロメトリック法, Mn および Cu は原子吸光分析および発光分光分析法により定量した. また測温は熱電対および光高温計を併用した. なお窒素分析値は $\pm 2\text{ppm N}$ の誤差があり, 一方図中に付記する酸素濃度はいずれも脱窒初期の濃度を示し, 分析誤差は $\pm 3\text{ppm O}$ である. また実験終了時の酸素濃度は初期濃度が低い場合でも約 10ppmO, Fe-Mn および Fe-Cu 系では 3ppmO 以下の増加のみであつた. なお本研究では脱窒前の窒素吸収反応を 40~50mmHg N_2 の下で行なつたが, これによつて初期窒素濃度は純鉄については 100~120ppmN に保たれ, 脱窒処理期間中に気泡の発生は認められなかつた.

4. 測定結果および考察

4.1 溶鉄の脱窒と反応次数

Fig. 1~Fig. 3 はそれぞれ 2×10^{-4} , 0.1 および 6 mmHg Ar 下における Fe-O 系溶鉄の脱窒過程を示すが, 脱窒速度はいずれも酸素濃度の増加とともに低下し, Ar 吹付法あるいは減圧法などによる従来の測定結果と同様な結果を得た^{12)21)~25)28)29)32)}. 従来溶鉄の脱窒速度の反応次数に関しては測定者によつては必ずしも一致しないが, 減圧下では 1 次反応式を適用した研究報告が多い^{6)21)29)~31)33)35)}. そこで気相内抵抗を無視できる Fig. 1 の結果について, まず液相内の物質移動律速の立場から (1) 式によつて取り扱うことにした.

$$-dC/dt = (F/V) \cdot k_1 \cdot (C_e - C) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで F は気液界面積 (cm^2), V は溶鉄の体積 (cm^3), k_1 は物質移動係数 (cm/sec), C は bulk の濃度 (%), C_e は平衡濃度 (%) とする. いま測定条件に従つて気相

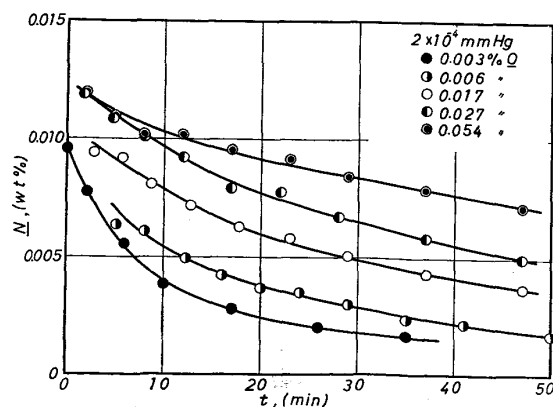


Fig. 1. Nitrogen desorption of liquid iron at 1600°C . (2×10^{-4} mmHg)

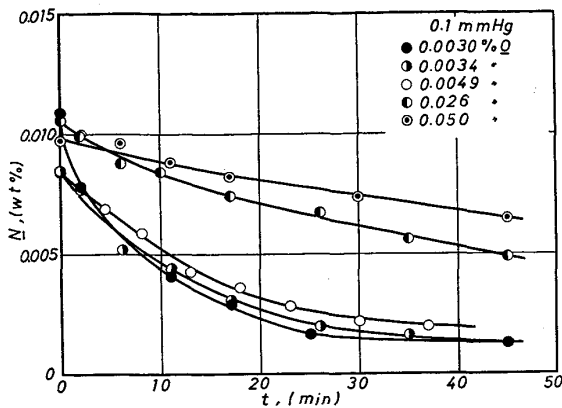


Fig. 2. Nitrogen desorption of liquid iron at 1600°C. (0.1 mmHg)

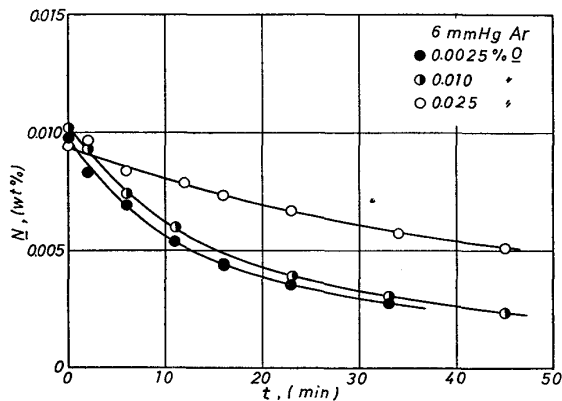


Fig. 3. Nitrogen desorption of liquid iron at 1600°C. (6 mmHg Ar)

内の窒素分圧が小さく、また界面の化学反応速度が速いときは、 $C_e=0$ とみなすことができるので $t=0$ で $C=C_0$ として (1) 式を積分すると (2) 式をうる。

$$\ln(C/C_0) = -(F/V) \cdot k_N \cdot t \quad (2)$$

しかしながら $\log C$ と $(F/V) \cdot t$ に関して測定結果をプロットした結果いずれも直線関係を満足せず、脱窒速度は (2) 式で表わすことは適当でない。

次に化学反応律速の立場から考察してみる。この場合にも減圧下という条件から $2N \rightleftharpoons N_2(g)$ の反応において逆方向を無視すると (3) 式が成立する。

$$-(dC/dt) = (F/V) \cdot k_N \cdot C^2 \quad (3)$$

ただし k_N は反応速度定数 (cm/sec/%) を表わす。同様に (3) 式を積分すると (4) 式をうる。

$$1/C - 1/C_0 = (F/V) \cdot k_N \cdot t \quad (4)$$

いま $1/C$ と $(F/V) \cdot t$ に関して Fig. 1 の結果をプロットすると、Fig. 4 に示すようにかなり良い直線関係が得られ、また Fig. 2 および Fig. 3 の結果についても同様の結果となった。このように減圧下における脱窒速度も Ar 雰囲気下と同様に 2 次反応式によつて解析でき

ることが明らかで、本研究においても以後の結果をすべて 2 次反応式を適用して整理することにした。

4.2 減圧下および Ar 雰囲気下における脱窒反応速度定数 k_N の比較

(4) 式の適用により求めた k_N の値を溶鉄内酸素濃度に関してプロットすると、Fig. 5 に示すように k_N の値はいずれの圧力下においても酸素濃度増加とともに低下し、またアルゴン 6 mmHg の場合には若干小さくなることが明らかである。また Fig. 5 では Ar あるいは He 吹付法による萬谷ら²²⁾、成田ら²³⁾、鈴木ら²⁵⁾ およびレベテーション法による新名ら¹²⁾ の測定結果をも示したが、これらの k_N の値は一般に本研究の値より小さく、特に低酸素濃度範囲における両者の相違は顕著である。いま脱窒速度が全酸素濃度範囲において完全に化学反応律速ならば、このような相違が現われる理由はないはずで、脱窒過程には他の因子が影響していると考えることができる。そこで本研究においてはこの点を明らかにせんとし本実験で得た脱窒速度を解析し、測定結果相互間の相違について 2, 3 の考察を試みた。

4.3 溶鉄の脱窒反応の律速過程

Fig. 5 によれば本実験の k_N の値は Ar あるいは He 吹付法の場合より大きい。その 1 つの原因としてガス吹付するつば溶解法の場合にはるつば側壁近傍に気流のよどみが存在し、気液界面の全域が反応に対して同じ効率を示さないことをあげることができる。そこで界面反応および気相内物質移動の混合律速を仮定すると次のようになる。いま化学反応を $2N \xrightleftharpoons[k_r']{k_r} N_2(g)$ とし、また前提条

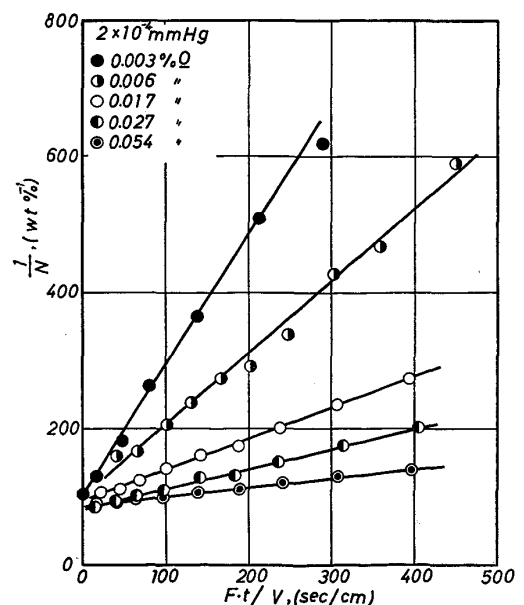


Fig. 4. Relation between $1/N$ and Ft/V at 1600°C. (2×10^{-4} mmHg)

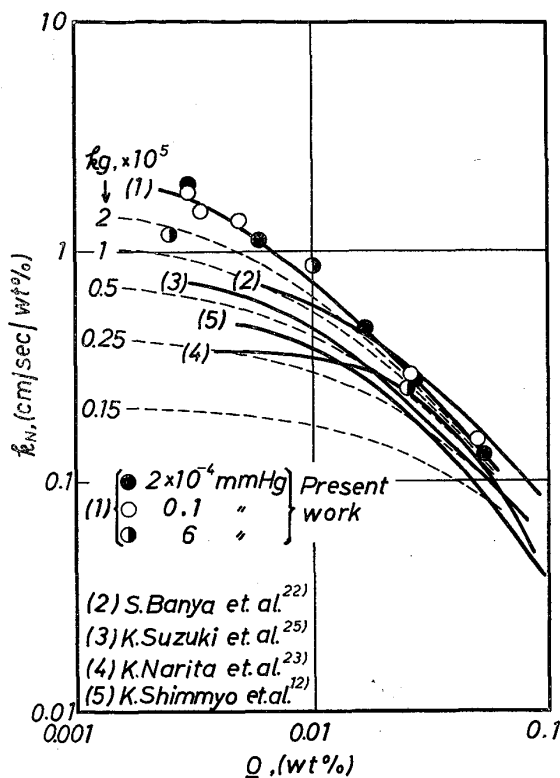


Fig. 5. Effect of oxygen on the apparent rate constant, k_N , and application of the mixed-control model including the mass transfer in gas phase and the chemical reaction at the interface.

件から界面窒素濃度 C_i は液相 bulk 濃度 C_b (mol/cm³) に等しいとみなすと、界面反応速度 n_r は

$$-n_r = k_r C_b^2 - k_r' P_{N_{2i}} \quad (5)$$

となる。さらに界面分圧 $P_{N_{2i}}$ と平衡する濃度 C_e を用いると ($C_e = K\sqrt{P_{N_{2i}}}$), (5)式は(6)式になる。

$$-n_r = k_r (C_b^2 - C_e^2) \quad (6)$$

一方、気相内物質移動速度 n_g は(7)式によつて示す。

$$-n_g = k_g (P_{N_{2i}} - P_{N_{2b}}) \quad (7)$$

ただし $P_{N_{2b}}$ は気相 bulk の分圧 (atm), k_r は界面反応速度定数 (cm⁴/mol·sec), k_g は気相内物質移動係数 (mol/cm²·sec·atm) とする。ここで $P_{N_{2b}} \approx 0$, 定常状態 $n_r = 2n_g$ を仮定すると, (6) および (7) 式から

$$C_e^2 = k_r C_b^2 / (k_r + 2k_g / K^2) \quad (8)$$

を, さらに(8)式を(6)式に代入すると脱窒速度は(9)式となる。

$$-n_r = C_b^2 / (K^2 / 2k_g + 1/k_r) \quad (9)$$

また総括反応速度定数 k_{ov} は(10)式であらわされる。

$$1/k_{ov} = K^2 / 2k_g + 1/k_r \quad (10)$$

いま本実験で得られた k_N の値は気相内物質移動抵抗を含まず, k_r に等しいとみなすと, k_g の値をパラメータとして(10)式から k_{ov} の値を求めることができる。

Fig. 5 の破線はこのような計算結果を表わすが, k_{ov} の値は気相内の抵抗の増大とともに低下し, またその低下の割合は酸素濃度の低下とともに大きくなる傾向もみられる。しかしながら従来の測定条件を整理してみると, いずれも脱窒速度へのガス流速の影響は一応無視しうる条件下にあり, 気相内の抵抗に関する限り測定者による相違が Fig. 5 にみるように大きいとは考えられない。したがって Fig. 5 の破線の結果を各測定者の結果に対応させ気相内物質移動係数 k_g の値を求めること, あるいは前述の2過程の混合律速の立場から解析することも適切とはいえない。もちろんガス気流下では気相内抵抗が完全に除かれず, Fig. 5 で $k_g = 2 \times 10^{-5}$ mol/cm²·sec·atm の破線が 6 mmHg Ar の結果にほぼ対応し, また全圧の上昇が気相内抵抗の上昇を生ずることを考えると, $k_g = 1 \times 10^{-5}$ mol/cm²·sec/atm 程度の抵抗は存在すると思われる。なおこの k_g の値は天野ら³⁴⁾が萬谷ら²²⁾の測定結果について試算した結果とほぼ一致している。

次にもう1つの立場から考察するために, 従来の報告から測定に用いた高周波炉の周波数に注目しよう。るつぼ溶解法のうち本研究は 3kHz, 鈴木らは 20kHz, 成田らは 400kHz, またレビテーション法の新名らでは 400kHz と相互に相違しており, この条件下においては溶鉄の攪拌強度つまり液相内物質移動速度が異なっている懸念がある。そこで先の(9)式に液相内の抵抗を加え, 液相内物質移動, 界面反応および気相内物質移動の3過程の混合律速の立場から考察してみる。

いまこれらの過程における速度をそれぞれ(11), (12) および(7)式のように表わす。

$$-n_l = k_l (C_b - C_i) \quad (11)$$

$$-n_r = k_r (C_i^2 - C_e^2) \quad (12)$$

$$-n_g = k_g (P_{N_{2i}} - P_{N_{2b}}) \quad (7)$$

いま $P_{N_{2b}} \approx 0$ および $n_r = 2n_g$ を仮定すると,

$$\begin{aligned} -n_r &= C_i^2 / (K^2 / 2k_g + 1/k_r) \\ &= C_i^2 / (1/k_r') \end{aligned} \quad (13)$$

をうる。ただし,

$$1/k_r' = K^2 / 2k_g + 1/k_r \quad (14)$$

とする。また(11)および(13)式から, $n_l = n_r$ とすると

$$-n_l = k_l [C_b - (\phi + \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}) / 2] \quad (15)$$

となる。ただし $\phi = k_l / k_r'$ とする。一方総括反応速度 n_{ov} を(16)式

$$-n_{ov} = k_{ov} C_b^2 \quad (16)$$

によつて表わし, $n_l = n_{ov}$ と仮定すると次式をうる。

$$\lambda = \frac{2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}}{2C_b^2} \quad (17)$$

$$\phi = (C_b \lambda - 1)^2 / \lambda \dots \dots \dots (18)$$

ただし $\lambda = k_{ov}/k_l$ とする. ここで(17)あるいは(18)式から k_l をパラメーターとし k_{ov} を求めてみよう.

さきに著者らは 20kHz の高周波炉を使用して溶鉄の窒素吸収速度を測定し, 酸素濃度に依存しない $k_l = 0.05$ cm/sec を推定することができた⁷⁾. この値から本研究の k_l の値を推定するには周波数, コイル電流, 捲き数, 溶鉄の量, 形状などを考慮しなければならないが, 本研究の考察で対象とする従来の諸研究もそれらの数値を明示していないので, ここでは KNÜPPEL ら²¹⁾が用いた簡単な関係式を使用することにした. またその式で入力 N とコイル対向面積 F_1 の比 N/F_1 は本研究で 0.076 kW/cm², 前述の 20kHz の場合には 0.083 kW/cm² とほぼ一致するので, 既報⁴³⁾で述べた周波数のみの関係式で k_l の値を近似的に扱うことにした. すなわち, 溶融金属の流動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²¹⁾, またガス吸収理論から k_l は流動速度の 1/2 乗に比例するので結局 $k_l = k_e f^{-1/8}$, (ただし k_e は定数) の関係が得られる. いま $f = 20$ kHz での $k_l = 0.05$ cm/sec を代入して $k_e = 0.172$ cm/sec^{9/8} を求めると, 本研究の $f = 3$ kHz では $k_l = 0.063$ cm/sec となる. 本研究はこの値を k_l の値として考察することにした. さて Fig. 5 の実験値 k_N の値を k_{ov} とみなすと, さきの k_l の値から λ の値, さらに溶鉄 bulk 濃度に $C_b = 0.01\% \text{N}$ を例にとれば, (18) 式から ϕ の値, また $\phi = k_l (K^2/2k_g + 1/k_r)$, (本研究では $K^2/2k_g \approx 0$ とみなす.) から k_r を算出できる. Fig. 6 に示す鎖線はこの手法で求めた k_r の値を表わすが, k_r の値は k_{ov} と酸素濃度との関係でみられるよりも低酸素濃度まで酸素濃度の 1 乗に反比例している. これは k_r が両相内の物質移動抵抗を含まない純粋な化学反応速度定数として導出されたことによる.

一方前述の理由で Ar 雰囲気下では $k_g = 1 \times 10^{-5}$ mol/cm²/sec/atm に相当する気相内物質移動抵抗があるとみなしてよいが, この値および Fig. 6 に示した k_r の値を使用すれば, k_l をパラメーターとして ϕ の値を求めることができる. またこの ϕ の値を(17)式に代入し, $C_b = 0.01\% \text{N}$ を採用すれば任意の k_l の値での λ , あるいは k_{ov} を算出できる. 計算結果を図示すると Fig. 6 (破線) に示すように鈴木ら²⁵⁾は $k_l = 0.03$ cm/sec, 高い周波数の溶解炉を使用し攪拌強度が低いと推測される成田ら²³⁾の結果は $k_l = 0.01 \sim 0.02$ cm/sec が対応している. また新名ら¹²⁾の結果も $k_l = 0.01 \sim 0.02$ cm/sec にありレビテーション法で溶解した試料は回転運動を示すが試料内部の攪拌強度は小さいと推測される.

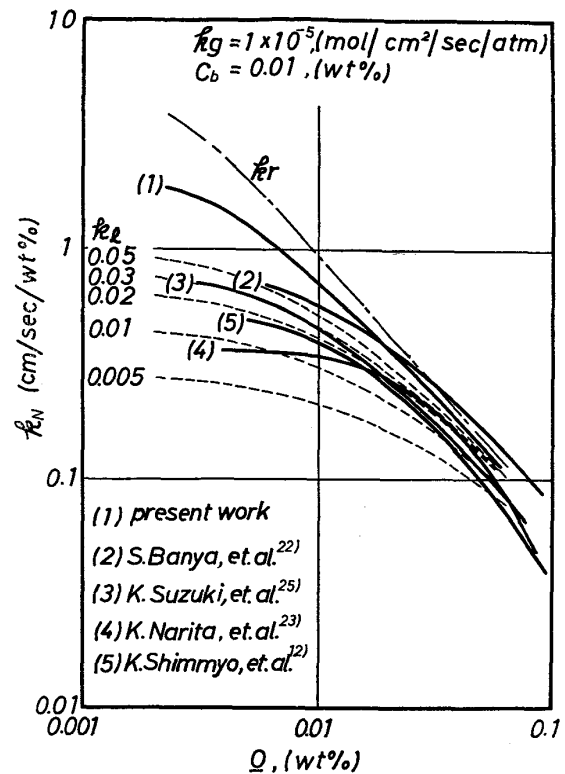


Fig. 6. Application of the mixed-control model including the mass transfer in gas and metal phase, and the chemical reaction at the interface.

ここで以上の結果をもとにして従来の結果を考察してみよう. すなわち測定者による k_{ov} の値の相違が低酸素において増大することは酸素濃度の低下によつて溶鉄内の物質移動抵抗の影響が増大することに起因し, その影響は測定者が選んだ溶解条件, 特に溶鉄の攪拌強度の相違に対応するとみなすならば適切に説明できる. つまり溶鉄の脱窒過程では界面での化学反応とともに溶鉄内の物質移動抵抗が重要になる.

萬谷ら²²⁾は k_N の値は C および Si 濃度の増大によつて大きくなるが, ある濃度以上では $k_N = 1.3 \sim 1.5$ cm/sec/% で一定となり, 脱窒速度は化学反応律速から物質移動律速になると述べている. この結果についても本研究結果から判断すると k_N が一定になるときの溶鉄中酸素濃度は低く液相内の物質移動抵抗が支配的と推測できる.

いまこの関係を明確にするために, 全抵抗に対する各過程の抵抗の割合を液相内物質移動について r_l , 気相内物質移動について r_g 界面反応について r_i で表わすと, それらは

$$r_l = 1 - \lambda \phi \dots \dots \dots (19)$$

$$r_g = K^2 \cdot k_{ov} / 2k_g \dots \dots \dots (20)$$

$$r_i = \lambda \phi - r_g \dots \dots \dots (21)$$

となる. まず r_g を無視できる本実験について液相内および界面抵抗の割合を算出すると, Fig. 7 に示すように 0.02%Q 以上の高酸素領域では全抵抗の約 90% 以上が界面反応にあるが, 0.003%Q では溶鉄内の物質移動抵抗と界面抵抗の割合は 1:1 になる.

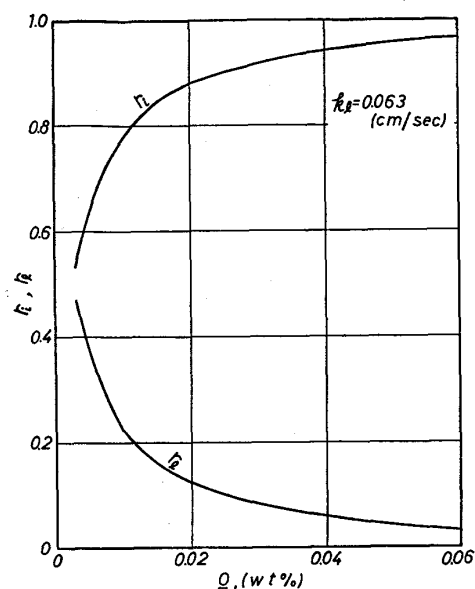


Fig. 7. Contribution of the resistance of the mass transfer in liquid phase and the chemical reaction at the interface to the nitrogen desorption.

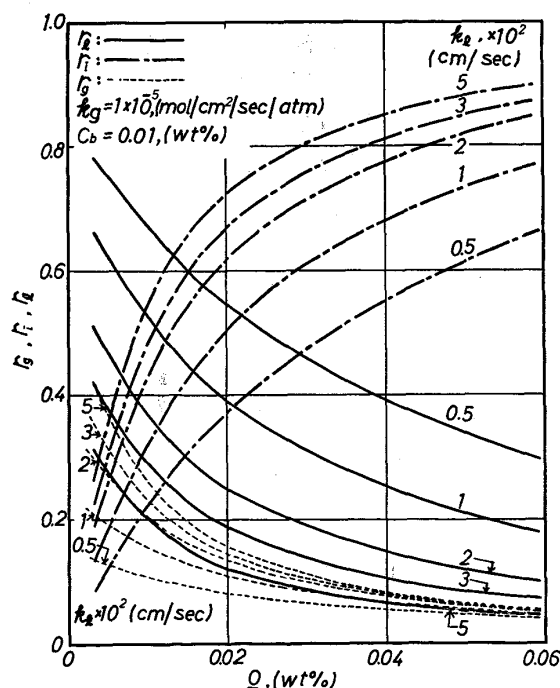


Fig. 8. Contribution of the resistance of the mass transfer in liquid and gas phase, and the chemical reaction at the interface for the nitrogen desorption.

一方 r_g を無視できない Ar 雰囲気下の脱窒について考えると, Fig. 8 に示すように溶鉄の攪拌が小さく k_l が低い場合には, 高酸素まで液相内物質移動抵抗が支配的になるが攪拌の程度が高く, k_l の値が大きい場合にはこの関係は反対になる. このように溶解条件を含めて測定条件が相違すれば各抵抗の割合も大きく変動することが明らかであり, 各測定者が個々の測定結果をもつて脱窒速度の反応次数あるいは律速過程を判断しても, それらが必ずしも一致するとは限らない.

また脱窒反応を (4) 式で取り扱い, k_{ov} の値を求めても, その値は総括反応速度定数であり, 反応次数の決定のみから律速過程を論ずることは適当ではない.

以上の考察の結果をもとに $2N \rightarrow N_2(g)$ 反応を通した溶鉄の脱窒速度の向上について考えると, 気液界面積あるいはガス流速の増大はもちろん, 溶鉄の攪拌強度の増大が重要な因子であり, 脱窒速度は極限として Fig. 6 の k_r の line まで引き上げることができるとも容易に理解できる. この点減圧下における溶鉄内 Ar 吹込法は適切な方法と思われる.

4.4 溶鉄の脱窒速度に及ぼすマンガンおよび銅の影響

すでに萬谷ら²²⁾は溶融鉄合金系の脱窒速度を測定し, 多元系溶鉄内素の活量を脱窒反応に組み入れて詳しく解析しているが, Mn あるいは Cu など蒸発しやすい成分を含む場合にはこのほか蒸発の影響も考慮しなければならない. そこで著者らは同様の手法により Mn あるいは Cu を含む溶鉄についても脱窒速度を測定した結果, Fe-Mn 系溶鉄の脱窒速度は Fig. 9 に示すように 2 次反

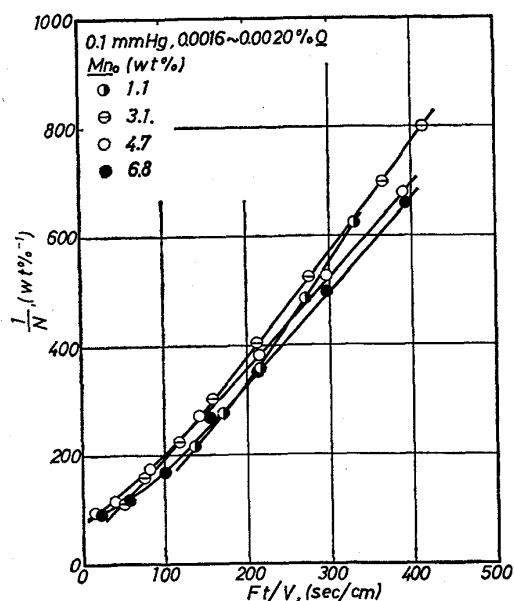


Fig. 9. Nitrogen desorption of liquid Fe-Mn alloys at 1600°C.

応式を必ずしも満足しない。なお Fig. 9 の Mn 濃度は初濃度を示す。また Fe-Cu 系についても同様の結果を得た。

一方同時に進行している溶鉄からの Mn および Cu の蒸発過程については従来の研究と同様に 1 次反応式

$$dC_m/dt = -(F/V)k_m C_m \dots\dots\dots (22)$$

が成立するとみなす。ただし k_m は蒸発係数、 C_m は合金濃度を示す。 $t=0$ で $C_m=C_{m0}$ とし積分すると

$$\ln(C_{m0}/C_m) = k_m \cdot (F/V) \cdot t \dots\dots\dots (23)$$

をうる。 Fig. 10 および 11 は Mn および Cu の蒸発過程を(23)式の $\log C_m$ と Ft/V に関してプロットした結果を示すが、従来の結果^{36)~42)}と同様にこれを満足した。ここで Fig. 9 および 10 を比較すると、蒸発速度

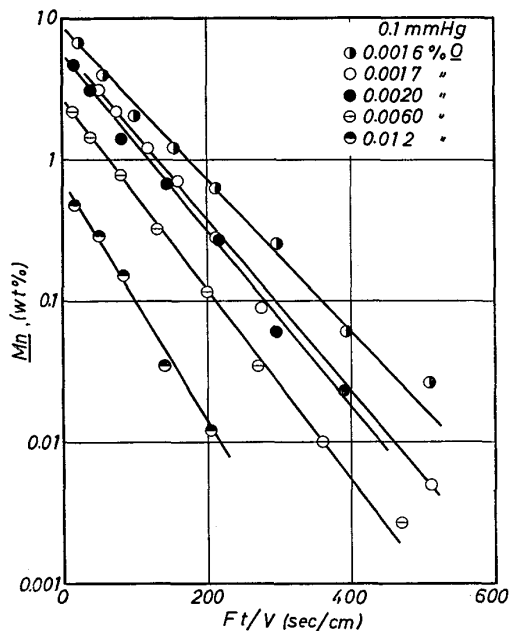


Fig. 10. Vapourization of manganese from liquid Fe-Mn alloys at 1600°C.

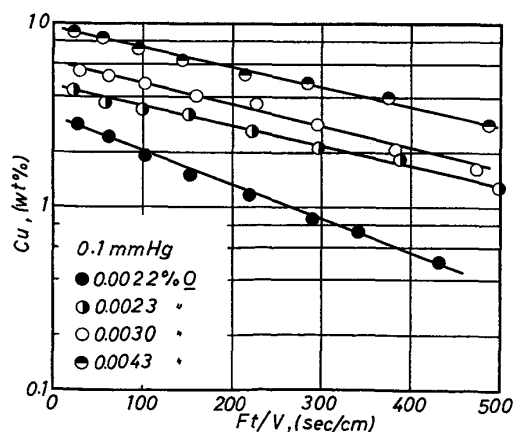


Fig. 11. Vapourization of copper from liquid Fe-Cu alloys at 1600°C.

が大きい初期の間には Fig. 9 の曲線の勾配、つまり k_N の値は小さく、脱窒速度の低下が認められる。いまこのような蒸発を伴う脱窒速度を次のように解釈する。すなわち k_N が低下する割合は合金の蒸発速度に比例すると仮定し、脱窒速度を(24)式によつて表わす。

$$-dc/dt = (F/V) \cdot k_N \cdot [1 - h_j(dC_m/dt)] \cdot C^2 \dots\dots (24)$$

ただし h_j は蒸発成分 j の脱窒反応への妨害効果を示す定数を表わす。 $t=0$ で $C=C_0$, $C_m=C_{m0}$ の条件で(24)式を積分すると(25)式をうる。

$$1/C - 1/C_0 = F/V \cdot k_N \cdot [t - h_j(C_{m0} - C_m)] \dots (25)$$

ここで $1/C$ と $(F/V)[t - h_j(C_{m0} - C_m)]$ のプロットが直線関係を満足するような h_j の値を試行錯誤法により求めると、Fe-Mn 系は Fig. 12 に示すように $h_{Mn}=50$ 、Fe-Cu 系では Fig. 13 にみるように $h_{Cu}=60$ となる。また蒸発反応を伴う反応速度定数 k_N は(26)式から得られる。

$$k_N = k_N [1 - h_j(dC_m/dt)] \dots\dots\dots (26)$$

k_N の値は Fe-Mn 系を Fig. 14, Fe-Cu 系を Fig. 15 に示すように合金濃度の低下とともに増大することが明らかである。なお図中に酸素濃度を付記した。次にこの k_N の値を前節と同じ手法で解析してみる。まず気相内物質移動過程において Mn あるいは Cu 蒸気もまた気相内の窒素分子の移行を妨害し、しかも両金属とも分子量が大きいのでその影響は同一圧力下では Ar あるいは N_2 よりも大きいと思われる。しかしながら、本実験条件は 0.1 mmHg であり、気相内拡散係数の値は雰囲気圧力に反比例することなどを考慮し、気相内の抵抗は無

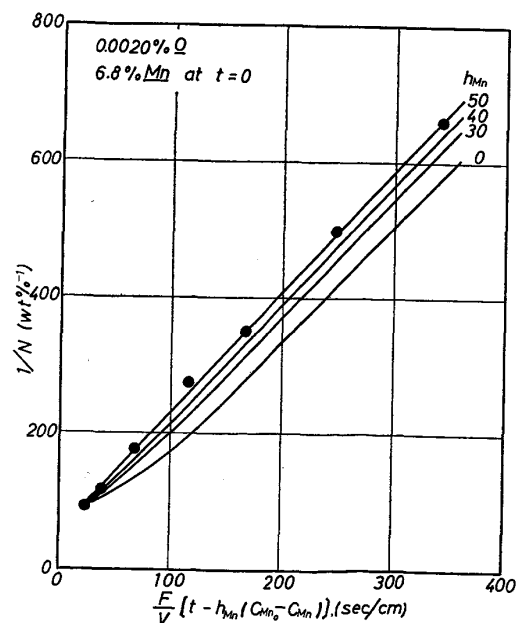


Fig. 12. Relation between $1/N$ and $F/V [t - h_{Mn}(C_{Mn0} - C_{Mn})]$.

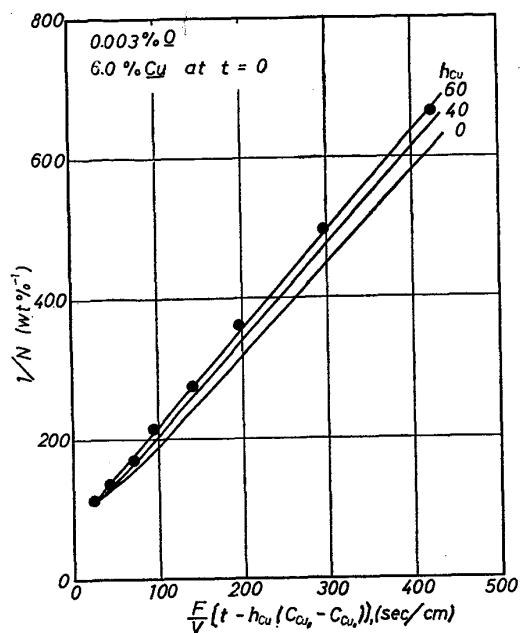


Fig. 13. Relation between $1/N$ and $F/V(t-h_{Cu})$ ($C_{Cu}-C_{Cu0}$).

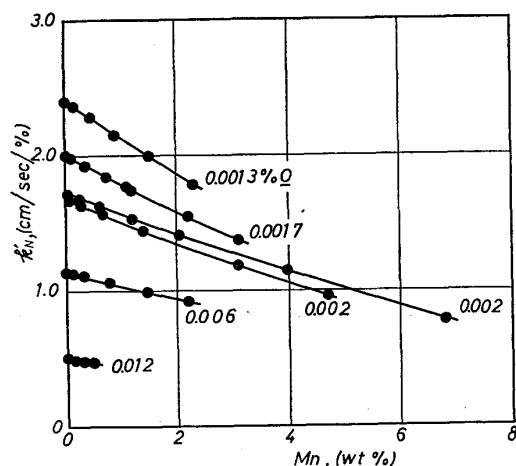


Fig. 14. Effect of manganese on the rate constant of nitrogen desorption from liquid Fe-Mn alloys.

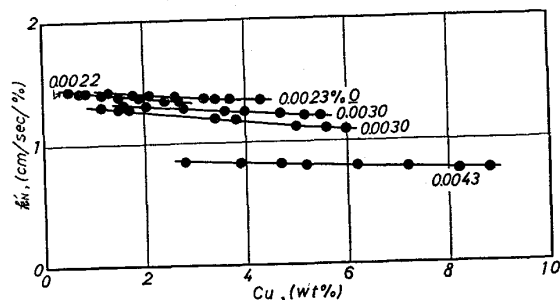
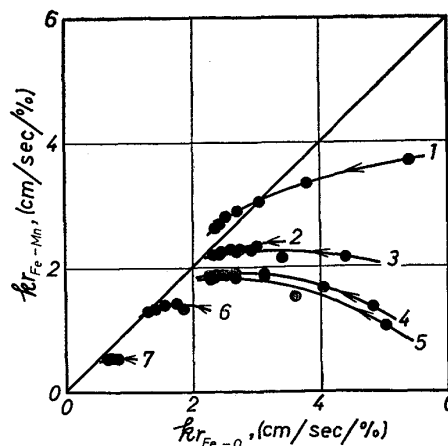


Fig. 15. Effect of copper on the rate constant of nitrogen desorption from liquid Fe-Cu alloys.

視しうるものとみなした。

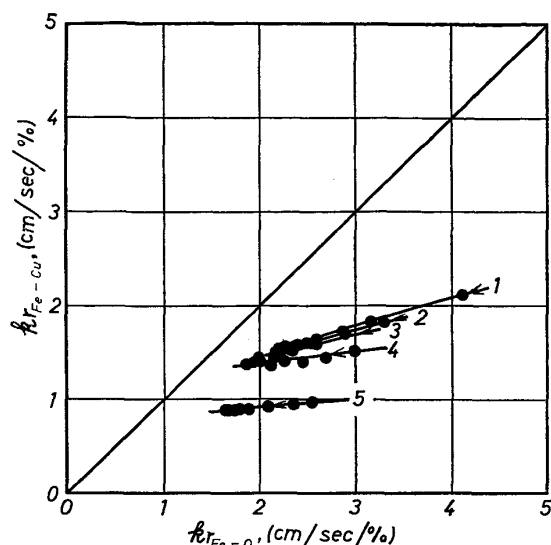
また本実験濃度範囲では Mn や Cu が窒素の拡散係数 D_N に与える影響は小さいと考えてよいから、液相内物内質移動速度に及ぼす Mn あるいは Cu の影響を無視し、(18)式から前節と同様にして溶鉄 bulk の窒素濃度を考慮に入れた k_r の値を求めた。Fig. 16 はこのようにして得られた Fe-Mn 系の k_r の値 kr_{Fe-Mn} を Fe-O 系での値 kr_{Fe-O} と比較したもので、矢印は時間の経過方向を表わし、図中の数値に対応して初期および末期の Mn 濃度および酸素濃度を示した。Fig. 16 において初期 Mn 濃度が高い場合の kr_{Fe-Mn} の値は Mn 濃度が低下すると蒸発効果が低下するので、上昇しながら kr_{Fe-O} に接近するが、さらに Mn 濃度が低下すると kr_{Fe-Mn} は極大値をへた後むしろ低下しながら kr_{Fe-O} に近づく。これは Mn 蒸発の影響が低下する反面、(18)式から明らかなように時間とともに溶鉄 bulk の窒素濃度が低下し、界面反応抵抗が増大したことによる。したがって初期 Mn 濃度が低い場合の kr_{Fe-Mn} の値は初期から低下しながら kr_{Fe-O} に接近する。一方 Fe-Cu 系についても kr_{Fe-Cu} を求めたが Fig. 17 に示すように Cu の蒸発速度が Mn に比較して小さいので、同様の理由で低下しながら kr_{Fe-O} に接近する。なおこの系についても時間の経過方向、初期および末期の Cu 濃度さらには酸素濃度を示した。

次に脱窒速度に及ぼす合金成分の影響を溶鉄内窒素の

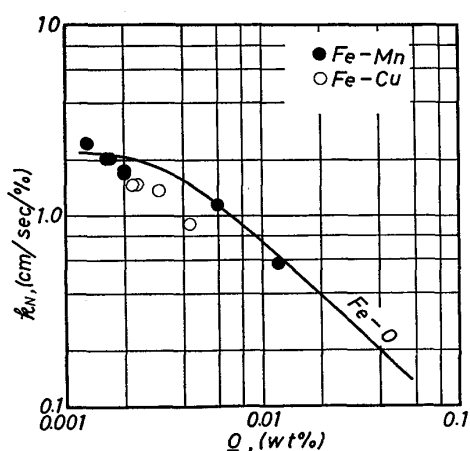


No	Initial Mn (wt %)	Final Mn (wt %)	Oxygen (wt %)
1	2.3	0.014	0.0013
2	1.1	0.002	0.0016
3	3.1	0.003	0.0017
4	4.7	0.010	0.0020
5	6.8	0.026	0.0020
6	2.2	0.003	0.006
7	0.48	0.003	0.012

Fig. 16. Relationship between kr_{Fe-O} and kr_{Fe-Mn} .



No	Initial Cu, (wt%)	Final Cu, (wt%)	Oxygen, (wt%)
1	4.3	1.3	0.0023
2	2.7	0.5	0.0022
3	5.5	1.6	0.0030
4	6.0	1.2	0.0030
5	8.8	2.8	0.0043

Fig. 17. Relationship between $kr_{\text{Fe-O}}$ and $kr_{\text{Fe-Cu}}$.Fig. 18. Relation between k_N and oxygen concentration.

活量に及ぼす合金成分の影響の観点から考察するが、それには k_N ではなく、物質移動抵抗の入らない kr を用いることが適切である。しかしながら kr に含まれる窒素活量係数の2乗 (f_N)² に、諸家によって報告された f_N の値を用いて解析を試みた結果、十分満足な結果は得られなかった。

一方既往の蒸気圧データ⁴⁴⁾によれば 1600°C の Mn および Cu の蒸発潜熱は $L_{\text{Mn}}=56 \text{ kcal/mol}$ および $L_{\text{Cu}}=74 \text{ kcal/mol}$ であるが、ここで両者の比をとると $L_{\text{Cu}}/L_{\text{Mn}}=1.3$ となる。一方本実験の蒸発速度を mol/sec の単位に変換したとき $(h_{\text{Cu}}M_{\text{Mn}})/(h_{\text{Mn}}M_{\text{Cu}})$, (た

だし M_j は原子量を示 j のす。) の値は 1.0 となり、さきの 1.3 にかなり近い値が得られる。つまり蒸発に伴う蒸発潜熱によつて気液界面で局部的温度低下が生じ、 kr が低下するとみることができる。またこのほかに蒸発金属の界面通過によつて脱窒のための有効界面積が低下すると考えることもできる。

なお蒸発の影響を受けない k_N の値を (26) 式から求めると Fig. 18 に示すように Fe-Mn 系は Fe-O 系と一致するが Fe-Cu 系はやや低い値を示す。これは溶鉄の表面張力の値が Cu により低下するので^{45)~47)}, Cu の表面活性的性質に原因していると推察される。

5. 結 言

減圧下における溶鉄の脱窒速度およびこれに及ぼすマンガンおよび銅の影響を測定し、次の結果をえた。

1) 減圧下における脱窒速度は Ar 吹付法の場合と同様に溶鉄内窒素濃度について 2 次反応式が成立するとみなすことができる。

2) 反応速度定数 k_N の値は従来の Ar 吹付法の場合と同様に酸素濃度の増大とともに低下する。しかしながら 0.02% O 以上の高酸素領域においては、本実験の k_N の値は従来の結果とほぼ一致するが、これ以下の低酸素領域では本実験値が大きくなることが明らかとなった。また Ar 吹付法による従来の測定結果の間においてもかなり差異が認められるがこれらの結果を含めて溶鉄の脱窒速度を液相および気相内の物質移動および界面反応の 3 過程の混合律速の立場から考察した。その結果、脱窒速度は界面反応速度によつてほぼ支配されるが、酸素濃度の低下とともに液相内物質移動過程が影響を及ぼすようになることを明らかにした。

3) 蒸発速度の大きい Mn あるいは Cu を含む溶鉄の脱窒速度は必ずしも 2 次反応式を満足しないが、これに蒸発速度を考慮して見かけの速度定数 k'_N を求めた結果、 k'_N の値は合金濃度が高く、蒸発速度の大きい間には低下することが明らかとなった。一方これら合金系についても界面での化学反応速度定数 kr の値を求め、窒素の活量に及ぼす合金成分の影響を考慮に入れて解析を試みたが、本実験結果を適切に説明することはできなかった。したがって蒸発を伴う溶鉄合金の脱窒速度は蒸発潜熱による気液界面の局部的温度低下および蒸発金属の界面通過による脱窒のための有効界面積の低下によつて低下するものと考えられる。

なお本研究の一部は昭和 49 年度科学研究費補助金によつたことを付記し謝意を表する。

文 献

- 1) G. NAESER and W. SCHOLZ: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 137
- 2) L. von BOGDANDY, G. SCHMOLKE, and I. N. STRANSKI: Zeit. Elektrochem, 63(1959), p. 758
- 3) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw, 31 (1960), p. 215, 33(1962), p. 583
- 4) H. SCHENCK, M. G. FROHBERGU, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw, 33(1962), p. 593
- 5) P. KOZAKERITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Mét., 60(1963), p. 143
- 6) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 277(1963), p. 844
- 7) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393, 54(1968), p. 19
- 8) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 134
- 9) 長 隆郎, 岡村正義, 井上道雄: 鉄と鋼, 55 (1968), p. 1176
- 10) R. G. MOWERS and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 1(1970), p. 51
- 11) T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE: Proceedings ICSTIS, Trans. ISIJ, 11(1971), Part I, p. 548
- 12) K. SHIMMYO and T. TAKAMI: Proceedings ICSTIS, Trans. ISIJ, 11(1971), Part I, p. 543
- 13) 長 隆郎, 久世富士夫, 井上道雄: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 372
- 14) 長 隆郎, 清水 真, 井上道雄: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1914
- 15) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 57(1971), p. 213
- 16) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 12 (1972), p. 189
- 17) 長 隆郎, 山田哲夫, 井上道雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 334
- 18) V. I. FEDORCHENKO and V. V. ARERIN: 4th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1973), p. 167
- 19) V. I. YAVOYSKII, A. G. SRYASHIN, G. M. CHURSIN, and A. F. VISHKAREV: 3rd Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1971), p. 62
- 20) E. N. VITOL and K. ORLOBA: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) No. 3, p. 59
- 21) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw, 33(1962), p. 729
- 22) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1443
- 23) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2207
- 24) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1109
- 25) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平, 鉄と鋼, 55 (1969), p. 877
- 26) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254
- 27) Y. NAKAMURA and M. KUWABARA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 122
- 28) M. OKAMURA, K. MORIYA, F. KAWAGUCHI, S. KOYAMA, and K. NARITA: Proceedings 4th ICVM, (1974), p. 67
- 29) A. G. IVANOV, A. G. SHALIMOV, and G. N. OKOROKOV: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1970) No. 2, p. 16
- 30) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), p. 333, Proceedings 4th ICVM, (1974), p. 62
- 31) K. DAVID and J. A. SCHMITZ: Metal Science, 8 (1974), p. 298
- 32) H. KATAYAMA and H. KAJIOKA: 4th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1973), p. 156
- 33) 瀬川 清, 中村 泰, 桑原正年: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S436
- 34) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1179
- 35) V. I. YAVOISKIY, B. V. LINCHEVSKY, and V. A. GRIGORIAN: Proceedings 4th ICVM, (1974), Section 2, p. 79
- 36) H. SCHENCK and H. H. DOMALSKI: Arch. Eisenhüttenw, 32(1961), p. 753
- 37) R. G. WARD: JISI, 201 (1963), p. 11
- 38) W. A. FISCHER and M. DERENBACH: Arch. Eisenhüttenw, 35(1964), p. 307, p. 391
- 39) M. HOMMA, R. OHNO, and T. ISHIDA: Sci. Red. Res. Inst. Tohoku Univ., SerA, 18(1966), p. 356
- 40) R. OHNO and T. ISHIDA: JISI, (1968), p. 904
- 41) R. THIELMANN: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 501
- 42) W. A. FISCHER, D. JANKE, and K. STAHL-SCHMIDT: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 361, p. 509, p. 757
- 43) 長 隆郎, 高田政記, 井上道雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1309
- 44) 溶鉄溶滓の物性値便覧, 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会, 日本鉄鋼協会, (1972), p. 195
- 45) B. F. DYSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1098
- 46) B. I. NIJEIKO and L. I. FBOKA: Izv. VUZov Cher. Met., (1973), No. 9, p. 13
- 47) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem Sci Rev. Met, 58(1961), p. 517