

低窒素濃度溶鉄の減圧下における脱窒速度

論文

原島和海*・溝口庄三*²・梶岡博幸*³・坂倉勝利*⁴

Kinetics of Nitrogen Desorption from Liquid Iron with Low Nitrogen Content under Reduced Pressures

Kazuumi HARASHIMA, Shozo MIZOGUCHI, Hiroyuki KAJIOKA and Katsutoshi SAKAKURA

Synopsis:

The kinetics of nitrogen desorption from liquid iron with less than 50 ppm nitrogen content under reduced pressure has been studied between 1 520°C and 1 700°C.

The nitrogen desorption rate was described by 2nd order reaction with respect to [%N] under these conditions. The apparent activation energy for desorption rate was 35.4 kcal/mol.

The overall nitrogen desorption rate constant, k_{ov} , decreases with the increase in total pressure, [O] and [S] contents. The degree of harmful influence of oxygen in iron melt on k_{ov} was about 2.5 times that of sulfur. But, k_{ov} in low oxygen and/or low sulfur concentration range was greater than those of previously published studies. The rate determining step of desorption in this concentration range tends to be mass transfer in diffusion layer at gas and/or metal.

Assuming the mixed control model, the chemical reaction rate constant, k_r , is estimated as follows,

$$k_r = 15.0 \{1/(1 + 161[\%O] + 63.4[\%S])\}^2 \quad [\text{cm}^2/\text{s} \cdot \%]$$

The adsorption coefficients of oxygen, α_o , and sulfur, α_s , at 1 600°C are given as follows,

$$\alpha_o = 161, \alpha_s = 63.4$$

Key words: secondary steelmaking; low nitrogen iron melt; gas-metal reaction; kinetics of nitrogen desorption; adsorption coefficient; reduced pressure; oxygen; sulfur; nitrogen.

1. 緒 言

近年、鋼材に含まれる窒素は薄板鋼板の加工性向上と時効防止のため極微量 (15 ppm 以下) であることが要求されている。したがって、最終脱ガス処理における溶鋼の効率的な脱窒法の開発が急務である。

これまで、溶鉄・溶鋼の脱窒速度に関する基礎的な研究^{1)~11)}は多数報告されているが、まだ幾つかの不明な点があり、統一的な解釈がなされていない。すなわち、[O] や [S] などの表面活性元素が脱窒速度を著しく減少させる点では一致しているが、[O] と [S] の悪影響の度合いを同時に定量化した研究は少なく¹⁶⁾¹¹⁾、その悪影響の度合いも各測定者によつて異なる。さらに、脱窒反応についても以下に示す5通りの律速過程が提出されている。①メタル側の物質移動律速¹⁾、②気・液界面

の反応律速^{2)~4)6)}、③上記①、②の混合律速⁵⁾、④気・液両相の物質移動律速⁷⁾、⑤界面反応と各相での物質移動との混合律速⁸⁾⁹⁾¹¹⁾。しかし、最近の吸窒実験¹²⁾、吸・脱窒実験¹³⁾および¹⁵N-¹⁴Nの同位元素交換反応実験の結果¹⁴⁾は吸・脱窒反応が同じ機構であることを示唆している。実験での脱窒反応の律速過程が上記のどれに相当するのかを把握することは溶鋼の効率的な脱窒促進をはかる上で重要である。ただし、これまでの研究は溶鉄の窒素濃度が比較的高濃度の場合における結果であり、現在問題となる 50 ppm 以下の低窒素濃度での研究はほとんどない。さらに、減圧下での研究⁸⁾⁹⁾も少なく、脱窒速度の圧力依存性について記述した報告も少ない。そこで、本研究では [N] 濃度が 50 ppm 以下での (1) 全圧力 10~500 mmHg の範囲の脱窒速度の圧力依存性、(2) [O], [S] 濃度が 300 ppm 以下の脱窒速度とその支

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 24 日受付 (Received Sep. 24, 1986)

* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター日吉分室 Ph. D. (Steelmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)第一技術研究所 (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corp.)

配因子, (3) 化学反応速度定数 k_r の推定と, k_r の $[O]$ および $[S]$ 濃度依存性, を検討した.

2. 実験装置および実験方法

実験には溶鉄溶解量が 12 kg で周波数が 3 kHz の高周波真空誘導溶解炉を用いた. 実験装置の概要を Fig. 1 に示す. 溶解用つばは内径 120 mm, 深さ 235 mm のマグネシアるつばである. るつば中心軸上に内径 7.5 mm のノズルを有する高さ可変のガス吹付け用ランスを設置した. ガス吹付け高さは大部分の場合は溶鉄面から 150 mm である. 溶鉄原料は極低硫電解鉄 ($[S] < 5$ ppm, $[C]$, $[Si]$, $[Mn]$ および $[P]$ は 30~40 ppm の範囲) を用いた. $[O]$ と $[S]$ は酸化鉄と硫黄を添加して調整し, 初期の $[N]$ は窒素ガスを溶鉄に吸収させ 40~60 ppm の範囲に調整した. 大部分の脱窒実験は以下の手順で実施した. まず所定の温度に保持した溶鉄へ窒素を吸収させた後, タンク内を 0.1 mmHg 以下に排気する. 続いて Ar と N_2 を 19:1 の割合で供給して 10 mmHg まで復圧し, タンク内の窒素分圧 P_{N_2} を 0.5 mmHg にする. その後, 直ちに内径 8 mm の不透明石英管で溶鉄を採取し, その時刻を脱窒実験開始時刻とした. 実験中はガス相の物質移動抵抗を極力小さくするために, 溶鉄表面にランスから 19 l/min の割合で Ar を吹き付けた. さらに, P_{N_2} を一定に保持する目的で, N_2 を 1 l/min の割合で①タンク側壁から導入するか, ②ランスから吹付けし, 真空タンクの不可避免的な空気リーク量変動に起因する P_{N_2} の変化が無視できるよう対処した. Ar と N_2 は市販のボンベガスであり, 不純物として水分約 50 ppm, 酸素 20 ppm 程度を含有している. 実験中の全圧力 P_T は一定になるように制御したが, 10~12 mmHg の範囲で変動した. したがって, P_{N_2} は 0.5~0.6 mmHg である. P_T はダイヤフラム型の真空計で測定した. 採取した鉄試料の窒素の定量は加熱抽出型赤外吸収法によった.

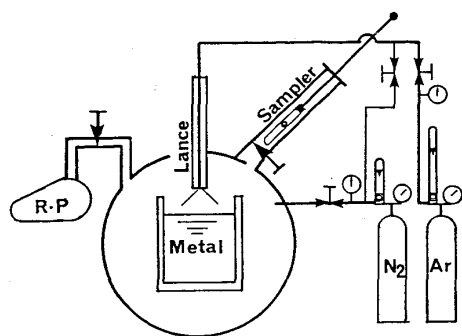


Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 実験結果

Fe-O と Fe-O-S 系の実験を除き, $[O]$ を低濃度に保持する目的で脱窒実験前の $[C]$ を約 0.2% とした. この時の $[O]$ は 15~40 ppm であった. 実験中に $[C]$ は時間の経過と共にわずかに減少したが, 溶鉄表面からの気泡の発生は観察されず, 物理的に溶鉄表面が乱されることはなかった. Fig. 2-a- に, Ar ランス吹付けで, N_2 の導入をタンク側壁からとランスから行つた時の $[N]$ の経時変化の一例を示す. $[O]$ と $[S]$ が低濃度である溶鉄の減圧下での脱窒速度は予想以上に大きい. N_2 導入法の違いの影響は後述する. Fig. 2-b- に $[O]$ を変化させた時の $[N]$ の経時変化の代表例を示す. 脱窒速度は低酸素濃度になるほど大きい.

本実験での P_{N_2} は約 0.5 mmHg であり, P_{N_2} と平衡する窒素濃度 $[N]_e$ は学振の推奨値¹⁵⁾ を用いて計算すると, 約 11.5 ppm である. 本実験での $[N]$ の定常値はほぼ 9~10 ppm であり, $[N]_e$ よりも 1~2 ppm 程度小さい. しかし, 実験誤差と分析精度を考慮すればむしろ定常値は $[N]_e$ によく一致している. ここでは, 実測した定常値 9 ppm を $[N]_e$ の値として結果を整理した. 定常値を 3 ppm とした時でも後述する k_{ov} の変化度合いは約 8% の減少程度である.

3.1 脱窒反応の反応次数

溶鉄側境界層の $[N]$ の移動が律速する場合には, 脱窒反応速度は一次式で表示できる.

$$-d[N]/dt = (A/V) \cdot k_i \cdot ([N] - [N]_e) \dots \dots \dots (1)$$

ガス-メタル界面における界面化学反応, あるいはガ

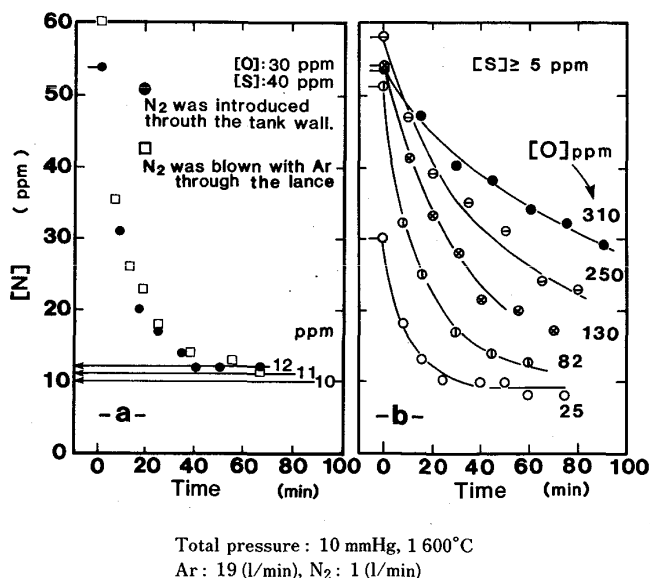


Fig. 2. Change in nitrogen content in metal under reduced pressures at 1600°C.

ス側境界層における N_2 の物質移動が律速する場合には脱窒反応速度は $[N]$ についての二次式で表示できる。

$$-d[N]/dt = (A/V) \cdot k_{[N]} \cdot ([N]^2 - [N]_e^2) \dots (2)$$

$$-d[N]/dt = (A/V) \cdot (M_N \cdot 100/\rho) \cdot (2k_g/K^2) \cdot ([N]^2 - [N]_e^2) \dots (3)$$

$$\text{ただし, } (M_N \cdot 100/\rho) \cdot (2k_g/K^2) = k_{[N]}' \dots (4)$$

$[N], [N]_e$: 時刻 t と $t=0$ における窒素濃度 (%)

A : 気・液界面積 (cm^2), V : 溶鉄の体積 (cm^3)

$k_{[N]}'$: 溶鉄側境界層の見掛けの物質移動係数 [cm/s]

k_g : ガス側境界層の物質移動係数 [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$]

$k_{[N]}$: 見掛けの界面反応速度定数 [$\text{cm/s} \cdot \%$]

$k_{[N]}'$: ガス側境界層の物質移動係数 [$\text{cm/s} \cdot \%$]

M_N : 窒素原子のモル重量 [g/mol]

ρ : 溶鉄の密度 [g/cm^3]

$K: N_2 = 2[N]$ の反応の平衡定数 [$\%/ \text{atm}^{1/2}$]

本実験条件下ではいずれの場合にも, $[N]$ の経時変化を一次式の積分型で整理しても時間 t との間には直線関係はない。しかし, 二次式の積分型で整理すると t との間には良い直線関係が得られた。代表例として, Fig. 3 に $[O]$ を変化させた時の結果を示す。ただし, $[O]$ が 30 ppm 以下の領域では一次反応速度式も適用できた。

3.2 脱窒速度定数におよぼす脱窒条件の影響

本実験における界面積 A は, るつば内径と高周波に

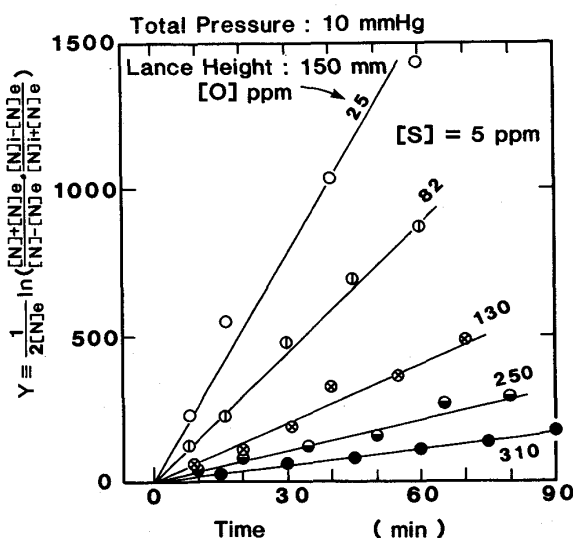


Fig. 3. Influence of oxygen content on rate of nitrogen removal from 0.2%C-iron melt at 1600°C , showing the 2nd order reaction.

† 溶鉄の静止浴面を基準にすると, 高周波加熱によつて溶鉄の中心部分は約 15 mm 盛り上がる。一方, るつば壁面では溶鉄面は約 15 mm 低くなる。溶鉄面を回転放物面と近似して, 気・液界面積を算定した。

よる溶鉄の盛り上がりを考慮すると 138 cm^2 となる[†]。溶鉄の体積は, ρ を $7.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ¹⁶⁾ とすれば, 1714 cm^3 である。したがつて, 二次式で整理した直後の勾配から総括の脱窒速度定数 k_{ov} [$\text{cm/s} \cdot \%$] が計算できる。

以下, k_{ov} におよぼす脱窒条件の影響を整理する。

3.2.1 溶鉄中の酸素および硫黄の影響

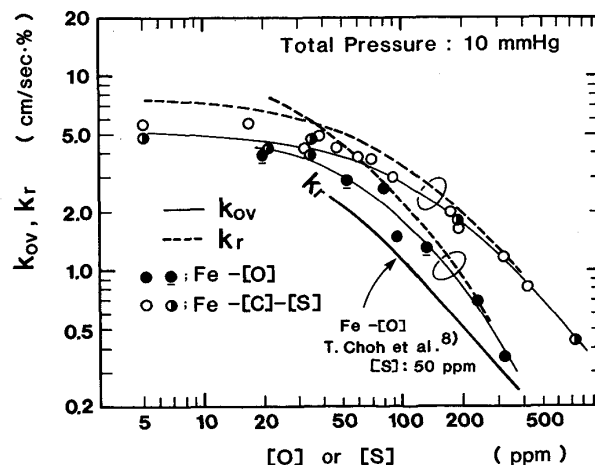
Fig. 4 に Ar ランス吹付けでタンク側壁から N_2 を供給した時の k_{ov} におよぼす $[O]$ と $[S]$ の影響を●と○印で示す。 k_{ov} は $[O], [S]$ の増加と共に著しく減少する。その悪影響の度合いは $[O]$ の方が $[S]$ よりも大きい。

3.2.2 窒素ガス導入法の影響

Ar- N_2 混合ガスをランスから溶鉄表面に吹き付けて測定した k_{ov} の値を●と○印で Fig. 4 に併記した。 k_{ov} におよぼす N_2 の導入法の相違は実験誤差を考慮すると, 本実験条件の範囲では無視できる程度に小さい。これは, 吹付け Ar が雰囲気ガスを十分巻き込んでいるためであろう。以後の解析では両者の区別はしないことにした。

3.2.3 k_{ov} におよぼす全圧力とガス吹付け高さの影響

Fig. 5 に k_{ov} と P_T との関係を示す。 k_{ov} は P_T の増加と共に減少する。比較のために, $2 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ の真空中で脱窒実験を実施した時の k_{ov} の値を○印で Fig. 5 に示した。 10 mmHg で測定した k_{ov} の値 $4.62 [\text{cm/s} \cdot \%]$ は, $2 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ で測定した k_{ov} の平均値 $5.15 [\text{cm/s} \cdot \%]$ よりもわずかに小さい。ガス吹付け高さを



●, ○: N_2 gas was introduced through the tank wall.
●, ○: N_2 gas was blown with Ar gas through the lance.
 k_r : Estimated value with mixed control model.

Fig. 4. Dependence of the overall nitrogen desorption rate constant, k_{ov} and the chemical reaction rate constant, k_r , on $[O]$ and/or $[S]$ content at 1600°C .

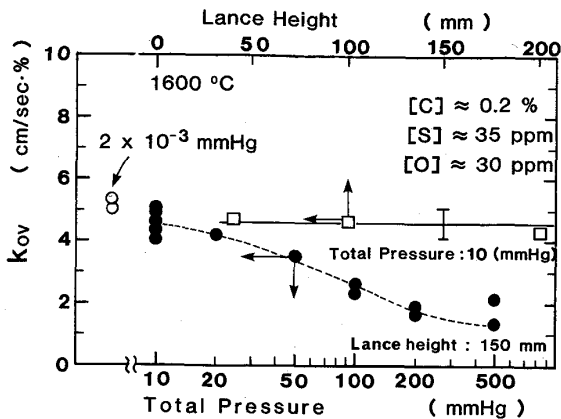


Fig. 5. Influence of total pressure and of the lance height on k_{ov} at 1600°C.

40~200 mm の範囲で変更しても、 k_{ov} の値はほとんど変化しない。結果を□印で Fig. 5 に併記した。

3.2.4 溶鉄温度の影響

1520~1700°C の範囲で溶鉄温度を変化させ k_{ov} を測定した。 k_{ov} は温度の上昇と共に大きくなり、 $\ln(k_{ov})$ と $1/T$ は直線で近似できた。その直線の勾配は、[S] が一定の場合、40~160 ppm の [S] の範囲では同じ値である。このとき見掛けの活性化エネルギーは 35.4 kcal/mol とかなり大きく、Fe-O 系で測定された値、31.9~38.6 kcal/mol⁽²⁾⁻⁽⁴⁾⁽⁶⁾ とよく一致した。

4. 考 察

本実験で測定した k_{ov} の値は [O] と [S] が低濃度の時に予想以上に大きく、化学反応速度がかなり大きいことが予測され、かつ k_{ov} が P_T の影響を顕著に受けることが判明した。そこでこれらの要因を検討する。

4.1 k_{ov} におよぼす全圧力と k_g の影響

ガス流体内の拡散は Stefan-Maxwell の式⁽⁷⁾ で示されるが、本実験条件下のように P_{N_2} が小さい時には近似的に (3) 式が導出される。そこで、Fig. 5 に示した P_T と k_{ov} の関係から (4) 式において定義した k_g の圧力依存性を検討する。界面化学反応と各相における物質移動の混合律速を仮定すると k_{ov} は次式で示される⁽⁸⁾。

$$k_{ov} = k_l \{ [2[N]_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4[N]_b \cdot \phi + 4[N]_e^2}] / [2([N]_b^2 - [N]_e^2)] \} \quad [\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}] \quad (5)$$

$$\text{ここで、} \lambda = k_{ov} / k_l \quad (6)$$

$$\phi = k_l \cdot (K^2 / 2k_g + 1 / k_{[N]}) \quad (7)$$

$$= \{ ([N]_b \cdot \lambda - 1)^2 - \lambda^2 \cdot [N]_e^2 \} / \lambda \quad (8)$$

$k_{[N]}$: 見掛けの界面化学反応速度定数

k_l : 溶融純鉄側境界層における物質移動係数

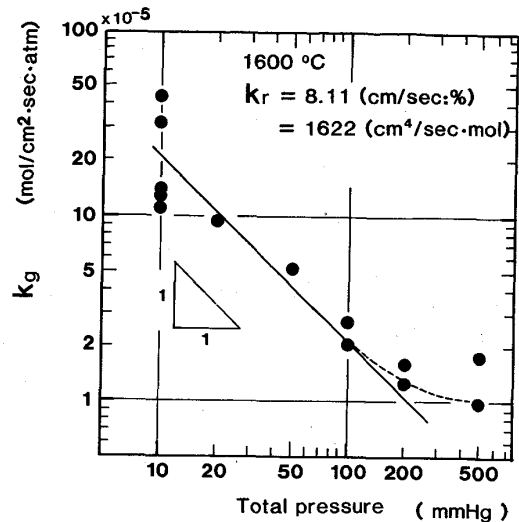


Fig. 6. Relation between k_g and total pressure.

K : 平衡定数, $2.287 \times 10^{-4} [\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}^{1/2}]$; $1600^\circ\text{C}^{(15)}$

k_g を評価するためには k_l と $k_{[N]}$ を知る必要がある。長ら⁽⁸⁾⁽¹⁸⁾ は k_l の値として 0.05~0.063 [cm/s] を報告している。 k_l がこの範囲の時、 $k_{[N]}$ におよぼす k_l の変化の影響は無視できる程度に小さい。そこで、ここでは k_l の値として 0.05 [cm/s] を採用する。一方、 2×10^{-3} mmHg の圧力で測定した k_{ov} が、界面化学反応と溶鉄側の物質移動との混合律速で与えられた値であると仮定して、(7) 式で $K^2 / 2k_g = 0$ とし、(5)~(8) 式によつて $k_{[N]}$ を算定すると、 $k_{[N]} = 8.1 [\text{cm}^4/\text{s} \cdot \text{mol}] = 1620 [\text{cm}^4/\text{s} \cdot \text{mol}]$ となる。ただし、溶鉄の窒素濃度として以下の値を用いて本実験を近似した。

バルク濃度 $[N]_b = 20 \text{ ppm} = 1.0 \times 10^{-5} [\text{mol}/\text{cm}^3]$

平衡濃度 $[N]_e = 10 \text{ ppm} = 0.5 \times 10^{-5} [\text{mol}/\text{cm}^3]$

この $k_{[N]}$ 、 k_l と各圧力下において測定した k_{ov} を用いることによつて k_g が計算できる。算定した k_g と P_T との関係を図 6 に示す。 k_g は P_T に逆比例して減少する。一般に、 D_{Ar-N_2} を N_2 の相互拡散定数とすれば、 $k_g \propto D_{Ar-N_2}$ 、 $D_{Ar-N_2} \propto 1/P_T$ の関係があり、 k_g が P_T に逆比例する結果は妥当であろう。

ここで注目すべき点は、500 mmHg 付近では k_g の値が $1.0 \times 10^{-5} [\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}]$ 程度となることである。逆に、[O] と [S] が 40 ppm 以下の場合、一気圧下での実験では k_g を十分大きくすることは困難であることを示している。500 mmHg での k_{ov} の値は萬谷ら⁽⁶⁾ の測定値の外挿値とほぼ一致する。

ここで、 P_T が 2×10^{-3} mmHg の場合、 k_g が十分大きいとしたことを補足する。1600°C で、 P_T が 2×10^{-3}

mmHg と 10 mmHg の時のガスの平均自由行程¹⁹⁾ λ_l を試算すると、おのおの 11.7 cm, 2.35×10^{-3} cm の値になる。ただし、物性値は文献²⁰⁾ によつた。 P_T が 2×10^{-3} mmHg の時の λ_l は溶鉄面から上端までの距離、8 cm とほぼ同程度であり k_g は十分大きいと考えられる。 Fig. 5 に示したように、 P_T の減少で k_{ov} が大きくなる事実は k_g が大きくなるためである。ランス高さを小さくしても k_{ov} がほとんど変化しない事実は、Ar 吹付けによる 10 mmHg の時の k_g が既に大きいためであると考えられる。

4.2 界面化学反応速度定数の推定

次に測定した k_{ov} から脱窒反応の界面化学反応速度定数 k_r を推定する。

萬谷ら⁶⁾ の解析によれば、溶鉄の窒素の活量を考慮した k_r は次式で記述される。

$$k_r = k_{[N]} / f_N^2 \dots \dots \dots (10)$$

f_N は溶鉄中窒素の活量係数で文献¹⁶⁾ から計算できる。

Fig. 4 に示した 10 mmHg での k_{ov} から、 $k_l = 0.05$ [cm/s] とし、 Fig. 6 から $k_g = 20 \times 10^{-5}$ [mol/cm²·s·atm] として $k_{[N]}$ を計算して、(10)式から k_r を求める。算定した k_r と [O] および [S] との関係を Fig. 4 に破線で併記した。 k_r は [O], [S] の増加で著しく減少する。 k_r と k_{ov} との差は [O], [S] が低濃度になるほど大きくなる。比較のため真空中の実験で長ら⁸⁾ が算定した k_r も併記した。本実験の k_r は彼らの値よりも約 2 倍大きい。長らの溶鉄には 30~50 ppm の硫黄が含まれている²¹⁾。 [S] が 5 ppm 程度ならば彼らの算定した k_r

の値はもつと大きくなるであろう。

4.3 k_{ov} の一気圧下での測定値との比較

Fig. 7 に、一気圧下で Ar を吹き付けることによつて測定された k_{ov} ²⁾⁴⁾⁶⁾ と酸素濃度との関係を示す。本実験で測定した k_{ov} はどの測定値よりも大きく、100 ppm [O] 以下でその差が著しい。しかし、[O] が高濃度になると、各測定者間の k_{ov} に対する差が小さくなる。そこで、Fig. 7 に本実験で得られた k_r の値を用い、 $k_g = 1.0 \sim 0.5 \times 10^{-5}$ [mol/cm²·s·atm] の時に得られるであろう k_{ov} を計算して破線で示した。破線は一気圧下の測定値と良く一致する。さらに、500 mmHg の圧力下で測定した値 (Δ 印) もこの範囲にある。参考のため、FRUEHAN と MARTONIK¹³⁾ によつて測定された吸窒速度定数 k_a から、脱窒速度定数 k_{ov} を次式で計算し Fig. 7 に●印で併記した。

$$k_{ov} = k_a / K \dots \dots \dots (11)$$

K : 平衡定数 2.093×10^{-3} [%²/atm]。

この k_{ov} が、[O] 濃度の高い領域で本実験の k_{ov} に一致するかもしれない外挿線上にあることが注目される。このことは、[O] 濃度の高い領域では吸・脱窒反応の機構が同じであることを示唆しているものとして興味深い。

k_{ov} におよぼす [S] の影響を調べた報告は比較的少ない。 Fig. 8 には本実験で得られた k_{ov} と萬谷ら⁶⁾ によつて測定された脱窒速度定数を比較して示した。

本実験値は低硫黄濃度領域でかなり大きい。萬谷ら⁶⁾ の溶鉄には約 100 ppm の [O] が含有されている。この点を考慮して、本実験で得られた k_r の値を用い、 $k_g = 1.0 \sim 0.5 \times 10^{-5}$ [mol/cm²·s·atm] の時に得られるであ

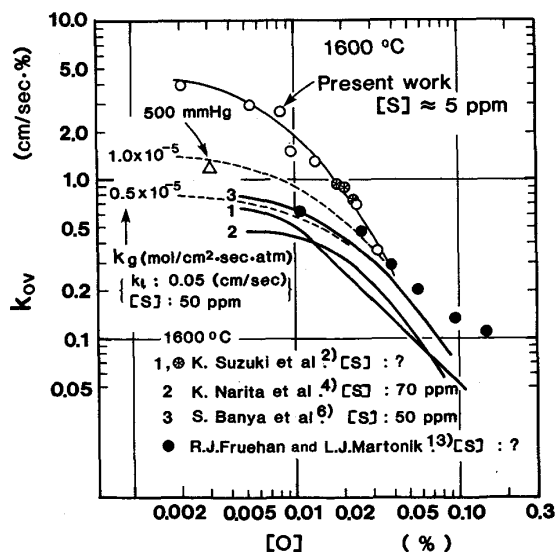


Fig. 7. Comparison of k_{ov} in iron-oxygen melt at 1600°C with those previously published studies.

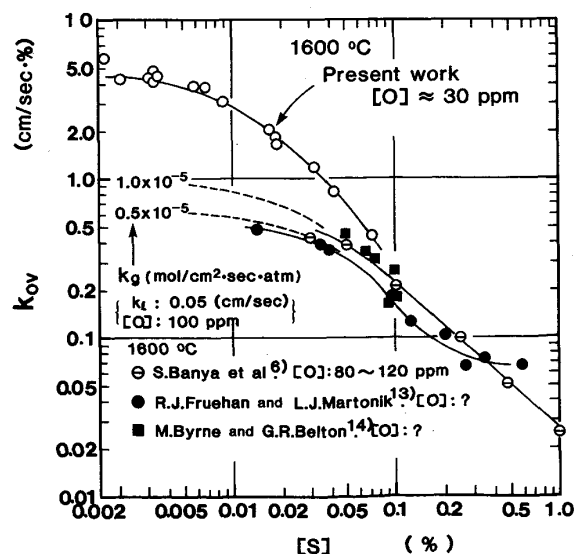


Fig. 8. Comparison of k_{ov} in 0.2%C-Fe-S melt at 1600°C with those previously published studies.

ろう k_{ov} を破線で併記した。破線と萬谷ら⁶⁾の測定値は比較的良く一致する。すなわち、 k_g を考慮することで本実験値と一気圧下での測定値との差が説明できる。吸窒実験¹³⁾と ^{15}N - ^{14}N 交換反応¹⁴⁾から計算される脱窒速度定数も併記した。高硫黄濃度の場合は計算した k_{ov} が、本実験の外挿値と比較的良く一致している。

以上のように [O] と [S] 濃度が 100 ppm 以下の領域で本実験での k_{ov} の値が、一気圧下で測定された値よりも数倍大きい理由は、主にガス側の物質移動速度が十分大きいためであると考えられる。

4.4 k_r におよぼす [O] と [S] の影響

$k_{[N]}$ におよぼす [O] と [S] の影響を定量化した萬谷ら⁶⁾の関係式を本実験結果に適用したところ、 k_{ov} の値は Fe-O 系、Fe-C-S 系および Fe-O-S 系で系統的に層別された。後述するが、萬谷ら⁶⁾は理論的に k_r と [O], [S] との関係は次式で示した。

$$1/\sqrt{k_r} = (1/\sqrt{W})(1 + \kappa_O \cdot a_O + \kappa_S \cdot a_S) \dots (12)$$

$$W = (100 M_N / \rho) \cdot \kappa_N^2 \cdot k \dots (13)$$

$\kappa_O, \kappa_S, \kappa_N$: [O], [S], [N] の吸着平衡定数

a_O, a_S : [O], [S] の活量

k : 純鉄の反応速度定数

本実験では f_O と f_S はほぼ 1 であるから、

$a_O = [\%O]$, $a_S = [\%S]$ とおける。そこで、本実験で算定した k_r の値を [%O], [%S] で重回帰分析し、

$\kappa_O = 161$, $\kappa_S = 63.4$, $W = 15.0$ の値を得た¹²⁾。したがつ

て、 k_r は次式で示される。

$$k_r = 15.0 \{ 1 / (1 + 161 [\%O] + 63.4 [\%S]) \}^2 \dots (14)$$

$$k_r = 15.0 \{ 1 / (161 \cdot a_O + 63.4 \cdot a_S) \}^2 \dots (14)'$$

κ_O/κ_S は約 2.5 となる。萬谷らの κ_O/κ_S は 5.3 である。これまでに、 κ_O/κ_S として 1.23¹³⁾, 1.69¹⁴⁾ が報告されている。 κ_O/κ_S の値を [O] と [S] の悪影響度の比とすれば、本実験結果は PEHLKE¹⁾ ら、高橋ら¹¹⁾、吸窒実験の門口¹²⁾、長ら²²⁾ が報告した値 2 に近い。本実験結果を (14) 式にしたがつて整理すると、Fig. 9 のようになり、三系列の実験から推定した k_r を一本の直線で表現できる。次に高純度溶鉄の k_r ($\equiv W$) の値を検討する。

BYRNE と BELTON¹⁴⁾ は高純度溶鉄表面の N_2 分解吸着速度定数 k_f として次式を示した。

$$k_f = -6340/T - 1.38 [\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}] \dots (15)$$

$k_r = k_f/K$ とすれば、1600°C で $k_r = 3.25 [\text{cm/s} \cdot \%]$ の値が得られる。しかし、彼らの測定値には k_g が考慮されていない。GLAWS と FRUEHAN²³⁾ は彼らと類似の実験手法を用いた Fe-Cr-S 系での ^{15}N - ^{14}N 交換反応の研究で k_g の重要性を指摘し、 $(1.75 \sim 2.65) \times 10^{-3} [\text{cm/s} \cdot \text{deg}] = (2.13 \sim 3.22) \times 10^{-5} [\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}]$ 程度の k_g で結果を補正した。この k_g で k_f を補正すると k_r は 16.1 ~ 6.9 $[\text{cm/s} \cdot \%]$ となり、本実験から予想される純鉄の $k_r = 15.0 [\text{cm/s} \cdot \%]$ と比較的近い値になる。

Fig. 10 には、脱窒反応が界面化学反応と、ガス・溶鉄両境界層における物質移動との混合律速で進行するとし、 k_{ov} を k_f, k_g をパラメーターとして計算した結果を、 $161a_O + 63.4a_S$ に対して整理して示した。

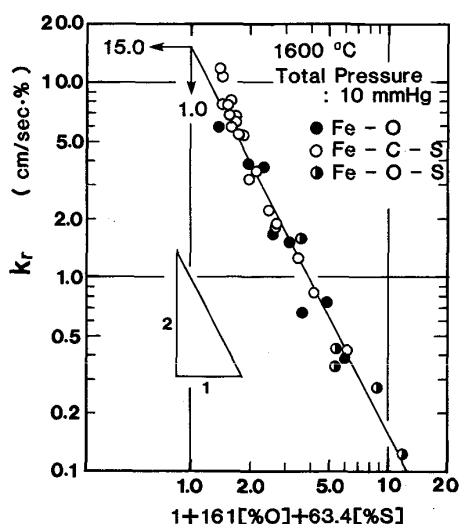


Fig. 9. Relation between k_r and $1 + 161[\%O] + 63.4[\%S]$ at 1600°C.

¹²⁾ Fe-O-5 ppm S 系, Fe-S-0.2% C=30 ppm O 系の $1/\sqrt{k_r}$ と [%O], [%S] との関係はおのおの一本の直線で示され、 $W=16$, $\kappa_O=167$, $\kappa_S=64.8$ が得られた。ここでは重回帰分析結果を用いる。

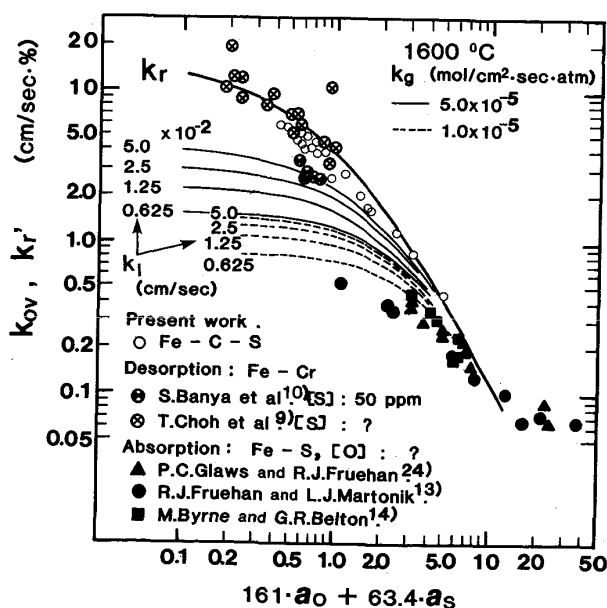


Fig. 10. Relation between k_{ov} or k_r' and $161 \cdot a_O + 63.4 \cdot a_S$ at 1600°C.

k_g, k_l が小さくなると k_{ov} が小さくなり, k_r との隔たりは低酸素, 低硫黄濃度ほど大きくなる。

以上のように, 低酸素でしかも低硫黄濃度領域における脱窒反応の k_r はかなり大きく, この領域においては, 脱窒反応に対してガス・溶鉄両境界層の物質移動速度が重要な支配因子である。

4.5 脱窒反応機構の検討

ここでは, 4.2 節で求めた k_r をもとに, 萬谷ら⁶⁾, 成田ら⁴⁾ の解析に準じて, 本実験条件下における脱窒機構を検討する。

窒素原子の二座吸着を仮定すると, 界面における脱窒反応の素過程は次のように記述できる。

過程Ⅰ $[N] + \square = [N] \cdots$ 界面吸着... (16)

過程Ⅱ $[N] + [N] = [N_2] + \square \cdots$ 界面化学反応... (17)

過程Ⅲ $[N_2] = N_{2(gas)} + \square \cdots$ 界面離脱... (18)

界面吸着律速の場合の速度式は, 一次反応速度式で示され, 本実験事実と反するので除外する。 $k_{[N]}$ の導出経緯は萬谷ら⁶⁾, 成田ら⁴⁾ の報告に詳しいので省略し, 導出された脱窒速度定数の式の形を比較検討する。

界面化学反応律速の場合, $k_{[N]}$ は次式で示される。

$$k_{[N]} = (1401/\rho) \cdot k \cdot x_N^2 \cdot f_N^2 \cdot [1/(1 + \sum x_i \cdot a_i)]^2 \cdots \cdots \cdots (19)$$

界面離脱反応が律速する場合は (20) 式が導出される。

$$k_{[N]} = (1401/\rho) \cdot k \cdot x_{N_2} \cdot x_N^2 \cdot f_N^2 \cdot [1/(1 + \sum x_i \cdot a_i)] \cdots \cdots \cdots (20)$$

ただし, $k_r = k_{[N]}/f_N^2 \cdots \cdots \cdots (21)$

κ_i, a_i : 溶鉄中の i 成分の吸着平衡定数と活量

本実験結果は (14) 式で示され, (19) 式とよく対応し (17) 式で示される反応が律速であると考えられる。

Fig. 10 には, 主に Fe-Cr 系⁹⁾¹⁰⁾ において測定された k_{ov} の値を見掛けの化学反応速度定数とみなして (22) 式で算定した k_r' と, Fe-S 系¹³⁾¹⁴⁾²⁴⁾ の吸窒速度定数から計算した k_{ov} を本実験で決定したパラメーター, $161a_O + 63.4a_S$ との関係で整理して示した。

$$k_r' = k_{ov}/f_N^2 \cdots \cdots \cdots (22)$$

f_N の算定において, $e_N^{Cr 25)}$, $e_O^{Cr 26)}$, $e_S^{Cr 15)}$ は文献値を用いた。巨視的にみると, Fe-Cr 系, Fe-S 系の脱窒速度定数の概略値を本実験で決定したパラメーターで統一的に整理することができる。

4.6 吸着平衡定数の比較

これまでに述べたように, 本実験においても表面吸着元素の存在が脱窒反応阻害因子であることが確認できた。そこで, 求めた κ_i の値について検討する。

CRAMB と BELTON²⁷⁾, SAIN と BELTON²⁸⁾ は以下に示す κ_i の温度依存式を提出した。

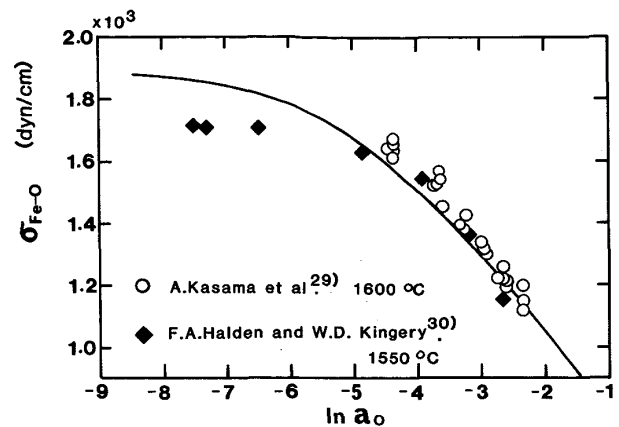


Fig. 11. Relation between σ_{Fe-O} and $\ln a_O$ (comparison of the observed values with the calculated curve of σ_{Fe-O}).

$$\log \kappa_O = 11370/T - 4.09^{27)} \cdots \cdots \cdots (23)$$

$$\log \kappa_S^{[C]sat} = 3600/T + 0.57^{28)} \cdots \cdots \cdots (24)$$

$\kappa_S^{[C]sat}$: 炭素飽和溶鉄の κ_S

1600°C では $\kappa_O = 96$, $\kappa_S^{[C]sat} = 310$ となる。 $\kappa_S^{[C]sat}$ は [%S] を基準に表現されているので, a_S を基準にして, κ_S を求めると以下の値になる。

$$\kappa_S = \kappa_S^{[C]sat} / f_S = 56$$

f_S は文献値 ($e_S^C = 0.11$, $\gamma_S^C = 0.0058$, $[C] = 5.3\%$)¹⁶⁾ により計算した。本実験で得た κ_S は SAIN と BELTON²⁸⁾ の示した結果から求まる値とよく一致する。一方, κ_O の値は CRAMB と BELTON²⁷⁾ の示した値のおよそ 1.7 倍程度である。そこで, KASAMA ら²⁹⁾ による Fe-O 系の表面張力測定結果と比較し, κ_O の値を検討する。

溶鉄の表面張力は GIBBS の吸着の式で示される。

$$\sigma_{Fe-i} = \sigma^P - \Gamma_i^O \cdot R \cdot T \cdot \ln(1 + x_i \cdot a_i) \cdots \cdots \cdots (25)$$

σ_{Fe-i} : 成分 i を含む溶鉄の表面張力 [dyn/cm]

σ^P : 溶融純鉄の表面張力 [dyn/cm]

R : 気体定数 8.21×10^7 [dyn·cm/deg·mol]

Γ_i^O : 飽和吸着濃度 [mol/cm²]

σ_{Fe-O} の実測値と $[O]$ との関係を Fig. 11 に示した。

KASAMA ら²⁹⁾ は 1600°C で, $\Gamma_O^O = 1.92 \pm 0.24 \times 10^{-9}$ [mol/cm²], $\sigma^P = 1890$ [dyn/cm] を報告している。この値を用い, $\kappa_O = 161$ として (25) 式に代入し σ_{Fe-O} を計算し, Fig. 11 に実線で併記した。実線と測定値は比較的良好に一致し, 本実験から決定した κ_O の値を用いると, σ_{Fe-O} の実測値をよく説明することができる。

しかし, 表面活性元素の低濃度領域における吸着現象の解明は, 吸着平衡定数の絶対値も含めてこれからの検討課題の一つである。

5. 結 言

極低窒素鋼溶製のための基礎研究として、溶鉄溶解量が 12 kg の真空溶解炉を用い、減圧下で Ar を溶鉄表面に吹きつけて 10~50 ppm の低窒素濃度溶鉄の脱窒反応を調査した。その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 低窒素濃度溶鉄の脱窒反応は、[N] に関する二次反応速度式で示され、その時の見掛けの活性化エネルギーは 35.4 kcal/mol であった。

(2) 統括の脱窒反応速度定数 k_{ov} は圧力の増加と共に小さくなり、低酸素でしかも低硫黄濃度溶鉄の 10 mmHg における k_{ov} は、従来報告されていた一気圧での脱窒速度定数の値に比較して、数倍大きいことが確認できた。

(3) 溶鉄中の酸素と硫黄は、 k_{ov} の値を著しく小さくする。その悪影響の度合いは酸素の方が硫黄よりも約 2.5 倍大きい。[%O] と [%S] がおよそ 100 ppm 以下の領域では、ガスおよびメタル相の物質移動律速になりやすい。

(4) 測定した k_{ov} の値から界面化学反応速度定数 k_r を算定すると、次式のようにになる。

$$k_r = k_{[N]} / f_N^2$$

$$= 15.0 \{ 1 / (1 + 161 [\%O] + 63.4 [\%S]) \}^2$$

$$[\text{cm/s} \cdot \%], 1600^\circ\text{C}$$

$k_{[N]}$: 見掛けの化学反応速度定数,

f_N : [N] の活量係数

(5) このとき酸素の吸着平衡定数 κ_O , 硫黄の吸着平衡定数 κ_S として以下の値が得られた。

$$\kappa_O = 161, \quad \kappa_S = 63.4$$

終わりに、本研究の遂行にあたり有益な御助言をいただきました東北大学工学部教授萬谷志郎工学博士、同教授井口泰孝工学博士に深く感謝致します。

文 献

- 1) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 844
- 2) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 877

- 3) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 1109
- 4) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2207
- 5) 佐野正道, 森 一美, 松島美継: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 254
- 6) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀雄, 不破 祐: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1443
- 7) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1179
- 8) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 701
- 9) 長 隆郎, 竹部 隆, 井上道雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2665
- 10) 萬谷志郎, 石井不二雄, 井口泰孝: 鉄と鋼, **71** (1985), S133
- 11) 高橋正光, 松田 廣, 大熊 宏, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 419
- 12) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 70
- 13) R. J. FRUEHAN and L. J. MARTONIK: Metall. Trans. B, **11** (1980), p. 615
- 14) M. BYRNE and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **14** (1983), p. 441
- 15) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本學術振興会, 製鋼第 19 委員会編) (昭和 59 年 11 月)
- 16) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1980) [丸善]
- 17) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 清川 清: 冶金物理化学 (1970) [丸善]
- 18) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 1393
- 19) G. H. GELGER and D. R. POIRIER: Transport Phenomena in Metallurgy (1980) [Addison-Wesley]
- 20) 化学便覧基礎編第 3 版 (日本化学協会編) (1984) [丸善]
- 21) 長 隆郎: 私信 (昭和 60 年 5 月)
- 22) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 19
- 23) P. C. GLAWS and R. J. FRUEHAN: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 317
- 24) P. C. GLAWS and R. J. FRUEHAN: Metall. Trans. B, **16** (1985), p. 551
- 25) S. BAN-YA, F. ISHII and Y. IGUCHI: JSPS., 19th Com. Repo., 10396 (1982)
- 26) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttewes., **47** (1976), p. 147
- 27) A. W. CRAMB and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **12** (1981), p. 699
- 28) R. D. SAIN and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 403
- 28) A. KASAMA, A. MCLEAN, W. A. MILLER, Z. MORITA and M. J. WARD: Can. Metall. Q., **22** (1983), p. 9
- 30) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., **59** (1955), p. 557