

が実際にはそうでないことも明らかになった。

文 献

1) J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 2682

541.123, 28:546.17-13

=669.786, 669.12-404

(68) 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす炭素, 珪素の影響 63068

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究-I)

名古屋大学工学部

工博 井上 道雄・○長 隆郎

Effects of Carbon and Silicon on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron.

(Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron-I)

Dr. Michio INOUE and Takao CHŌ.

I. 緒 言

溶鉄中へのNの溶解度については古くから関心が持たれ、数多くの研究がおこなわれてきたが、近年に至り、種々の共存元素のもとにおける溶解度が一段と詳細に検討され溶鉄中におけるNの熱力学的挙動も明らかとなりつつある。一方において気相から溶鉄へのNの溶解速度についても実際の製鋼造塊過程を考へるときその基礎的研究の重要性は言うまでもない。Nの溶解速度に関する機構としては最近 FISCHERあるいは BOGDANDY らにより、またわが国においても丹羽教授により溶鉄-気相界面における拡散膜理論の適用によつて解明されるに至つた。すなわちそれは diffusion control による process といふことができる。本研究は溶鉄の側に立つて共存する諸元素が以上の process によるNの吸収速度にいかなる影響をおよぼすかを究明せんとするもので、まずCおよびSiについて検討した。

II. 実験装置ならびに実験方法

まづ基準となる純鉄試料としては、電解鉄を真空中で少量のFe-C合金を添加溶解し、酸素含量を0.009%以下としたものを用いた。C添加用のFe-C合金は電解鉄と黒鉛より合成したもの、Siは99%の金属を用いた。実験装置は真空溶解装置をつけた高周波電気炉とガス洗滌純化装置、ガスホルダーからなる(図省略)。N吸収実験にはマグネシア坩堝(内径38mm, 高さ100mm)に試料400gを入れ、真空中で約60mm溶解して酸素を除いた後、N送入用石英管の先端を湯面から15mmになるようにセットする。実験温度は1600°Cを選び、一旦反応管内をArで置換した後、洗滌したNを中央の石英管を通し1l/mnの速度で送り込む。しかる後適当な時間毎

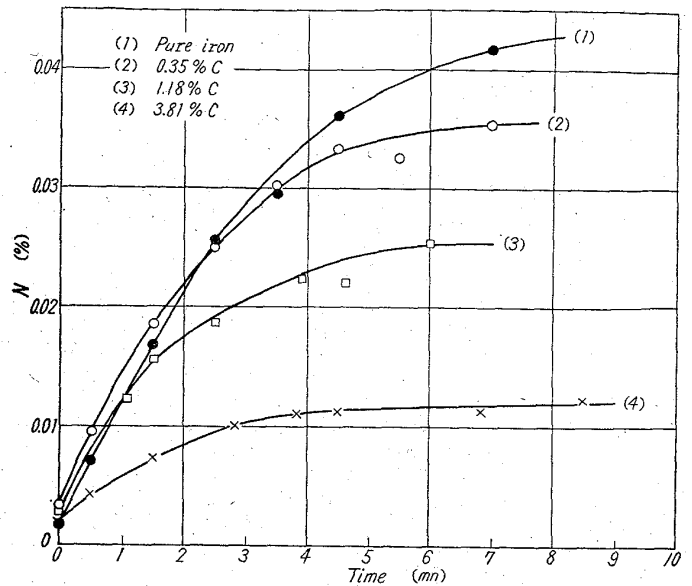


Fig. 1. Rate of absorption of nitrogen in liquid iron.

に上部の試料採取口から内径4mmの石英管を湯の中へ挿入、毎回約10gの試料を吸い上げ水中に急冷し分析試料とした。温度測定は光高温計を用い湯面を中央の石英管の内を通して測定し、N分析には水蒸気蒸溜法によつた。

III. 実験結果ならびに考察

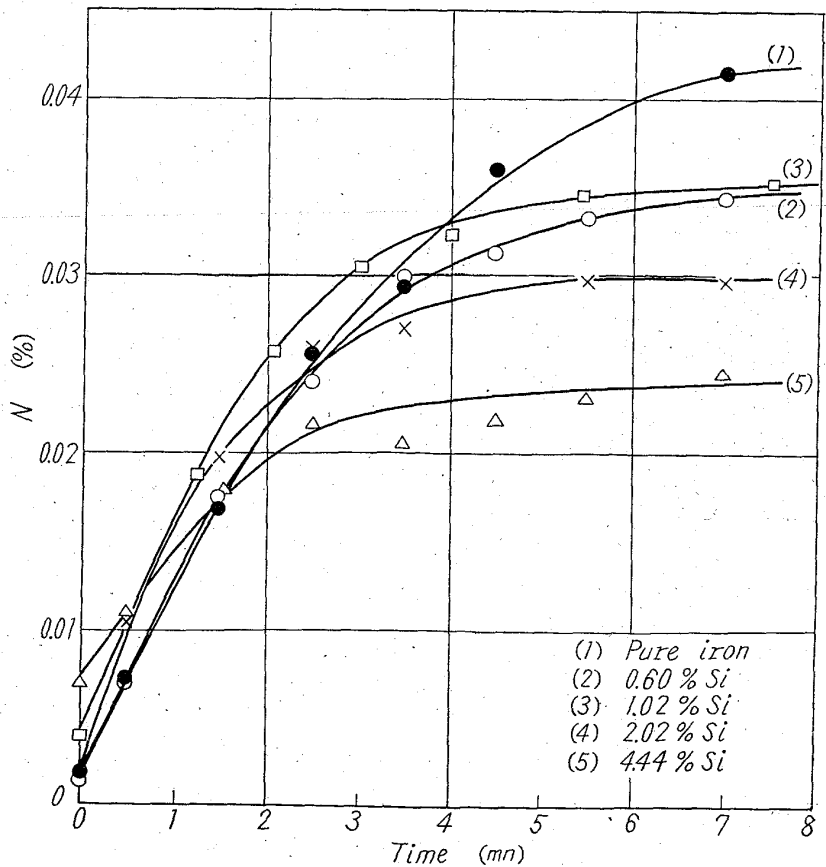


Fig. 2. Rate of absorption of nitrogen in liquid iron.

1600°C において 1 気圧の窒素の溶鉄への吸収速度を測定した結果は Fig. 1 および Fig. 2 にしめすごとくである。図中の●印は上述のごとくして溶解した純鉄についての測定値であるが、初期の N の吸収速度は C や Si の添加によつて著しい影響は受けないように思われる。

さて、一般に気相-液相間の不均一反応について考えられるごとく気相としての窒素ガスが溶鉄に吸収される機構は溶鉄の関与するような高温においては溶鉄表面における化学反応、すなわち吸着、解離がきわめてはやく；全体の反応の進行は溶鉄内部への拡散が支配するという考えにもとづくならば、周知のごとく (1) 式が成立する。

$$V = dc/dt = D \cdot F(C_s - C) / \delta \cdot V \dots\dots\dots (1)$$

- ここで V: 窒素吸収速度 (%N・S⁻¹)
- C: 時間 t における窒素濃度 (%N)
- D: 溶鉄中の窒素の拡散係数 (cm²・S⁻¹)
- F: 気相-液相界面の面積 (cm²)
- δ: 境界層の厚さ (cm)
- V: 溶鉄の体積 (cm³)
- C_s: 溶鉄の窒素飽和濃度 (%N)

一般に気相-液相界面反応を考えると、両相内にそれぞれ mass motion の影響をうけない境界層を考えねばならないが、本実験条件下ではガスの送入される坩堝内の状況をみると気相側の境界層は N の溶解速度に対して液相側のそれに比し無視できると考えてよい。そこで (1) 式から (2) 式を導く。

$$\ln(C_s - C_0) / (C_s - C) = D \cdot F \cdot t / \delta \cdot V \dots\dots\dots (2)$$

- ここで C₀: 初濃度
- t: 処理時間

本実験結果を $\ln(C_s - C_0) / (C_s - C)$ を縦軸に $F \cdot t / V$ を横軸にとりプロットすると Fig. 3 および Fig. 4 のごとくなる。Fig. 3 は C を加えた場合でいずれの測定

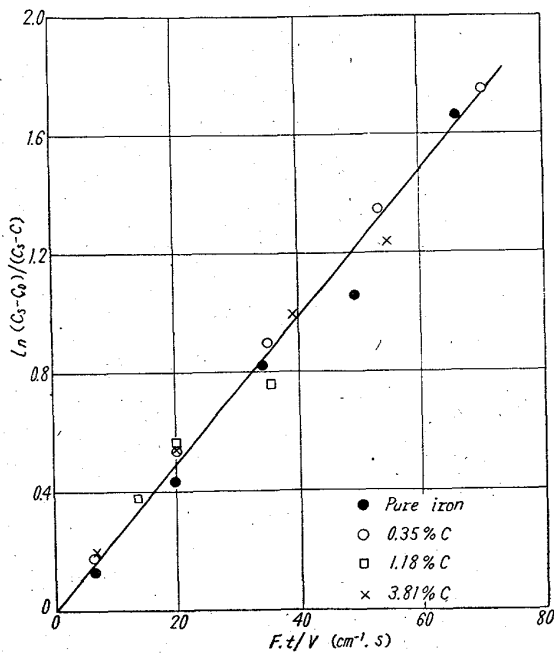


Fig. 3. Relation between $\ln(C_s - C_0) / (C_s - C)$ and $F \cdot t / V$.

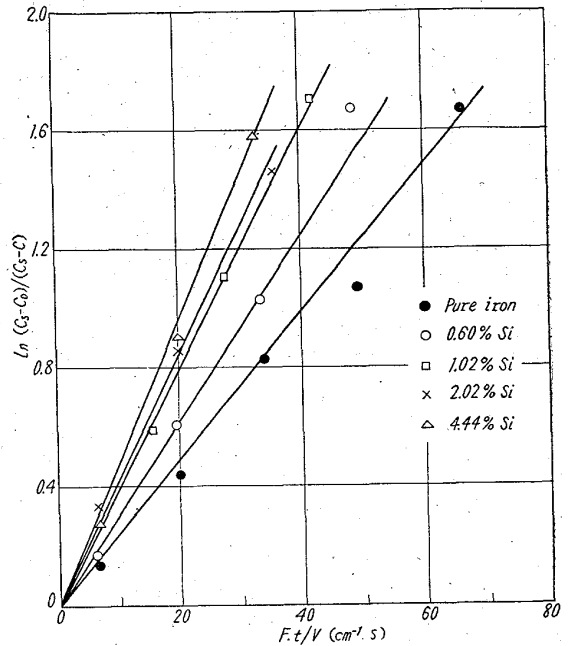


Fig. 4. Relation between $\ln(C_s - C_0) / (C_s - C)$ and $F \cdot t / V$.

値もほぼ一本の直線上にあり、本系においては N の吸収速度は溶鉄側の境界層の N の拡散が律速することを証明しているのみならず、この直線の勾配 D/δ の値は C によつてほとんど影響をうけないことを示している。一般に溶鉄の粘性は境界層の厚さ δ に影響があり、粘性の小さいほど δ も小さくなるとみなすことができるが、N の拡散係数 D が一定とすれば、本実験条件下では C の存在による粘性の低下が δ におよぼす影響は無視できるものと考えられる。Fig. 4 は Si 4.44% までを添加した場合であるが、同様にそれぞれ直線関係を示すが、Si が増すにつれ純鉄に比し勾配 D/δ は大きくなる傾向を示す。この場合も N の吸収速度が境界層の拡散速度によつて支配されると考えることは妥当とみなされるが、Si の影響が N の拡散係数 D を大きくするにあるか、厚さ δ を小さくするかは今日まだ明らかでない。なお、溶鉄への N の吸収速度については (1) 式から初期の速度を比較すると、C が多くなるほど N の吸収速度はおそくなり、Si が多くなるほど早くなる傾向が見られる。また、 D/δ の値を 1600°C 純鉄について求めると 0.025 となり 1600°C における N の拡散係数を $10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ とすると、本実験のごとき高周波誘導攪拌のもとにおける溶鉄表面の境界層の厚さ δ は $4 \cdot 10^{-3} \text{cm}$ となる。この値は類似の実験条件下で求められた 10^{-3}cm のオーダの値とはほぼ一致している。

IV. 結 言

高周波炉で溶解した溶鉄表面における N の吸収速度を測定した結果、窒素吸収速度は気相-液相界面の溶鉄側の境界層内における窒素の拡散速度によつて律速されるという考え方が妥当と思われる、前記の諸家の説と一致する。しかし C も Si も N の溶解度を減少させるが、吸収速度に対しては、しいて言えば C は吸収速度を低下し、Si は上昇させる傾向が見られる。しかし本質的に著しい影響は示されていないと考えられる。