

論 文

溶鉄の窒素吸収速度およびそれによぼす炭素， 珪素，マンガンおよびクロムの影響について*

長 隆 郎**・井 上 道 雄***

On the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron and Iron Alloys, Containing Carbon, Silicon, Manganese and Chromium

Takao CHOH and Michio INOUE

Synopsis

The rates of absorption of nitrogen in liquid iron and liquid iron alloys were measured for inductively melted iron under pure nitrogen at 1600°C.

The experimental data show a linear correlation, which gives the apparent mass transfer coefficient, k' , when the variable, $\log [(Cs-Co)/(Cs-C)]$ is plotted vs $F \cdot t/V$.

The experimental values of the apparent mass transfer coefficient obtained for lower oxygen melts are as follows:

$$k' = 34 \sim 35 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ for } 0.005 \sim 0.006\% \text{ O}$$

$$k' = 27 \sim 29 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ for } 0.008 \sim 0.013\% \text{ O}$$

At present, it appears that the transfer of nitrogen across the gas/metal interface is controlled by the transport in the metal. Some models of gas absorption in liquid, such as the film theory, the penetration theory and the surface renewal theory, were taken into account to explain the present results.

The effects of several alloying elements on the absorption rates were also measured. It is to be noted that carbon, chromium and manganese have practically little influence, silicon, however, has somewhat remarkable influence in the lower concentrations. Namely, mass transfer coefficient increases gradually as silicon increases and reaches the limiting value of $5 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ at about 2% Si. It seems reasonable to consider that silicon reduces oxygen poison effect which is caused by absorption of dissolved oxygen on the metal surface, even in low oxygen level (0.002% O).

Transfer of nitrogen from gas into liquid iron may also be chemically controlled when the liquid iron contains some surface active agents. The role of surface active agents such as oxygen and sulphur will be discussed in the next paper.

(Received 2 June 1967)

1. 緒 言

鋼中の窒素は鋼材の機械的性質に対し著しい影響をおよぼすものとして知られている。たとえば、IN鋼のごとく微細な AlN を生成し、鋼材の靱性を改良する場合もあるが、焼入時効、ひずみ時効、青熱脆性などをひきおこし、一般に害をおよぼすことが多い。

しかるに製鋼および造塊過程において、一度溶鉄中に溶け込んだ窒素は水素あるいは酸素などに比較し、非常に脱窒が難しく、低窒素鋼をうるには、窒素の吸収因子をできるだけ少なくしなければならない。従来の転炉製鋼

法は、空気を吹精ガスとした底吹きであつたため、吹精ガスからの窒素吸収の機会が多く、したがつて平炉鋼に比し窒素含量が高い。その後吹精ガス中の酸素濃度を高めた酸素富化操業、あるいは無窒素操業としての O_2-H_2O あるいは O_2-CO_2 混合ガスの使用により、また横吹法などにより窒素含量の低減が計られ、純酸素上吹転炉法の開発により、一段と窒素含量が低下するようになった。

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表
昭和42年6月2日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博

しかしながら製鋼および造塊過程における窒素の挙動を把握するためには、これまですでに研究されてきたように、種々の共存元素を含む溶鉄の窒素溶解度を知ることとはもちろん、さらに気相と溶鉄の間における窒素の物質移動の機構を理解しなければならない。

溶鉄の窒素吸収過程を取扱った動力学的研究は、1959年頃よりようやく活発となり、溶鉄の窒素吸収速度、あるいは放出速度におよぼす合金成分の影響もしだいに明らかになりつつある。すなわち溶鉄の窒素吸収速度はほかの諸成分に比較し硫黄および酸素の影響が著しく、吸収速度はそれら成分の微量の存在により著しく低下する傾向が認められる。一般に溶鉄の窒素吸収速度は、溶鉄側境界層内における窒素の拡散速度に律速されるとみなしてよいが、硫黄あるいは酸素を含む溶鉄については気相-液相界面における界面抵抗、すなわち窒素の吸着解離反応も1つの律速因子となるものと考えられる。

そこで本研究としては溶鉄の側に立つて共存する諸元素が以上の過程による窒素吸収速度にいかなる影響をおよぼすか究明するために、まず最初にいわゆる表面活性成分といわれる成分以外の炭素、シリコン、クロムおよびマンガンの影響について検討することにした。

2. 従 来 の 研 究

転炉や平炉などの溶解過程、あるいは造塊過程における窒素の挙動が注目され始めてから相当長年になるが、窒素吸収速度におよぼす第3元素の影響について、これを定性的に述べたものは1940年代に若干存在するが¹⁾²⁾、実験室的にしかもより系統的に研究したのは比較的新しい。すなわち1959年頃から溶鉄の窒素吸収速度に関する研究は活発となり、L. von BOGDANDY, G. SCHMOLKE および I. N. STRANSKI³⁾、に始まり、つづいて W. A. FISCHER および A. HOFFMANN⁴⁾⁵⁾、H. SCHENCK, M. G. FROBERG および H. HEINEMANN⁶⁾、R. D. PEHLKE および J. F. ELLIOTT⁷⁾、P. KOZAKEVITCH および G. URBAIN⁸⁾ による研究論文が相次いでみられるようになり、これらにより溶鉄中の硫黄あるいは酸素が溶鉄の窒素吸収速度を著しく低下する事実が認められるようになった。したがって、酸素の影響が著しいだけに酸素との親和力の大きい Al および Si の窒素吸収速度におよぼす影響は注意しなければならない。最近 PEHLKE, ELLIOTT⁷⁾ は Al, Si, Cr, Cb, Ni, W を含む2元素溶鉄の窒素吸収速度を測定し、速度定数を求めたが、Al および Si はその速度定数に対しほかの諸成分にはほとんどみられない特異な増大を引き起こすと述べている。また KOZAKEVITCH, URBAIN⁸⁾ は直接溶鉄中に窒素を吹込む

方法により吸収速度におよぼす炭素の影響を測定し、このときの“動力学係数”は炭素濃度にほとんど依存しないと述べている。

これらの諸研究から明らかにされたところでは、表面活性成分以外の諸成分のうち、Al および Si は特異な影響を示すが、これ以外の成分は窒素吸収に対して求められる速度定数、あるいは物質移動係数に著しい影響をおよぼすことはないようである。

このように最近では、かなり窒素吸収速度におよぼす諸元素の影響が明らかとなつてきたが、これら諸元素のうち特に強力な脱酸成分としての Al および Si と酸素との関連した検討や、硫黄あるいは酸素を含む溶鉄の窒素吸収過程に関する動力学的解析がなお不十分であり、さらにはそれら硫黄、酸素、Al および Si などの界面における微視的挙動を把握することが望ましい。したがって本報においてはまず表面活性成分以外の成分による影響を究明することに主目的をおき、さらにシリコンを例にとり、酸素の影響が著しいことを考えて、酸素の挙動と関連して考察することにした。

3. 実験装置および実験方法

まず基準となる純鉄試料としては電解鉄に少量の Fe-C合金 (約5% C) を添加溶解し、真空中にて脱酸した

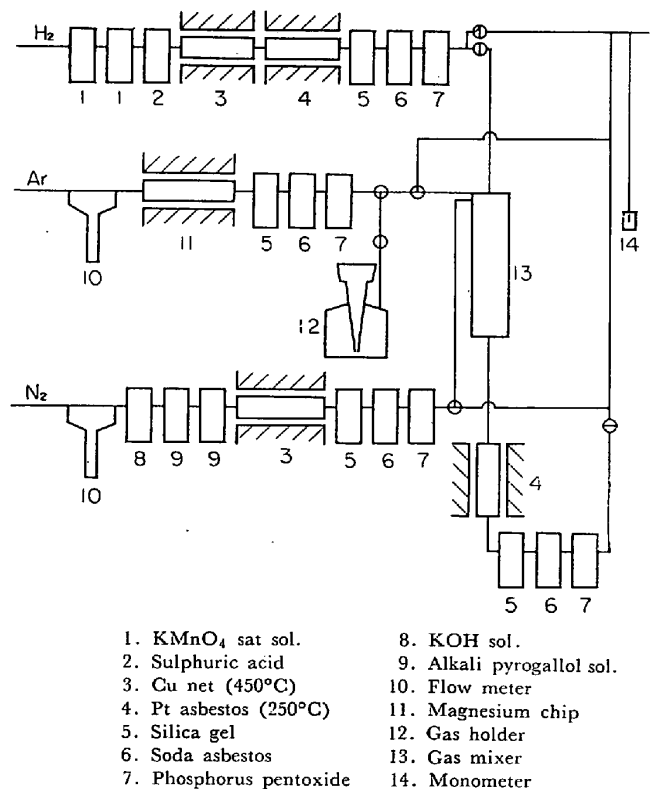
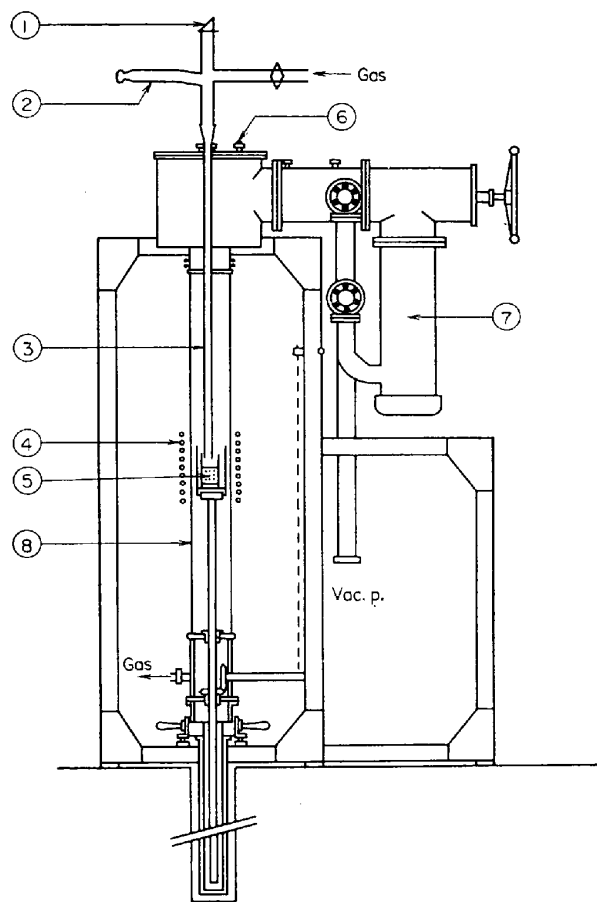
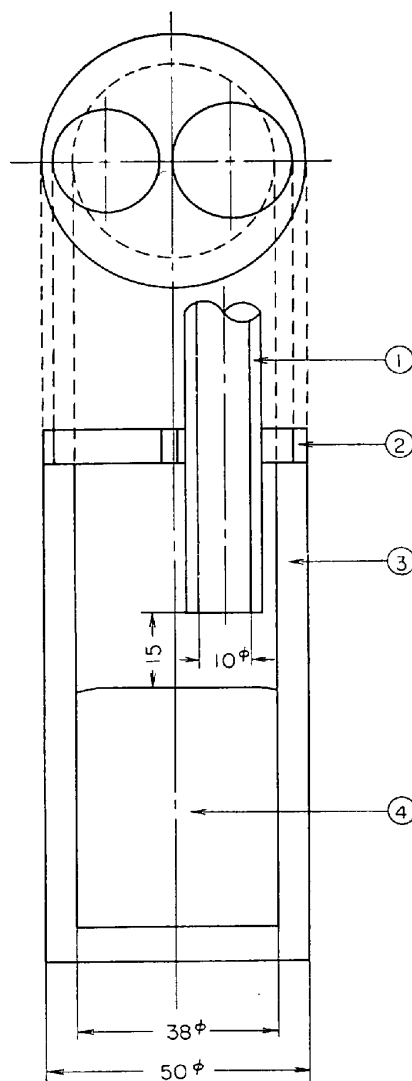


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for purification of gases.



- ① Prism
- ② Branch
- ③ Inlet tube of nitrogen
- ④ Induction coil
- ⑤ Liquid iron
- ⑥ Sampling hole
- ⑦ Oil diffusion pump
- ⑧ Quartz tube

Fig. 2. a. Furnace assembly for determination of nitrogen absorption.



- ① High alumina inlet tube
- ② Alumina cover
- ③ Magnesia crucible
- ④ Liquid iron

Fig. 2. b. Design of crucible.

試料 (0.010%O以下) を用いた。炭素添加用の Fe-C 合金は実験室で電解鉄を黒鉛坩堝で黒鉛粉末とともに溶製したものであり、またクロムは金属クロム (99.76%Cr)、マンガンは電解マンガン (99.9% Mn)、シリコンは金属シリコン (98.92%Si) を使用した。

実験装置は Fig. 1 に示すような真空溶解装置をつけた高周波電気炉とガス洗浄純化装置からなる。なお Fig. 2 a は真空溶解装置と反応管の部分を示す。窒素吸収実験には、グネシア坩堝 (内径 38 mm, 高さ 100 mm) に試料 400 g を入れ、水素気流中にて溶解し、溶落後反応管部分を約 60 min 間真空にして脱酸処理を施す。その後、1 度反応管内部をアルゴンにて置換し、窒素の初期濃度を知るために試料を採取し、続いて Fig. 2 b に示すごとく窒素送入管の先端を溶鉄表面から 15 mm になるようにルツボの位置を昇降装置でセットする。実験温度として 1600°C に保持した後、洗浄した窒素を送入管を通して 1 l/min の流速で送り込む。しかる後適当な時間の間隔で上部の試料採取口から内径 3~4 mm の

石英管を溶鉄の中へ挿入し、毎回約 10 g の試料を吸い上げ、水中に急冷して分析の試料とした。

なお窒素送入管は石英管であるが、先端はいたみやすいので、高アルミナ製パイプ (長さ 200 mm, 内径 10 mm) をとりつけた。

また、温度測定には、光高温計を用い、溶鉄表面を中央ガス送入管を通して測定し、窒素分析は水蒸気蒸留法、炭素、クロムおよびマンガンの分析は容量法、シリコン分析は重量法、酸素分析は真溶融法によつた。

4. 溶融純鉄の窒素吸収速度について

4.1 測定結果

溶融鉄合金の窒素吸収速度を検討するためには、基準となる溶融純鉄の窒素吸収速度をあらかじめ決定する必

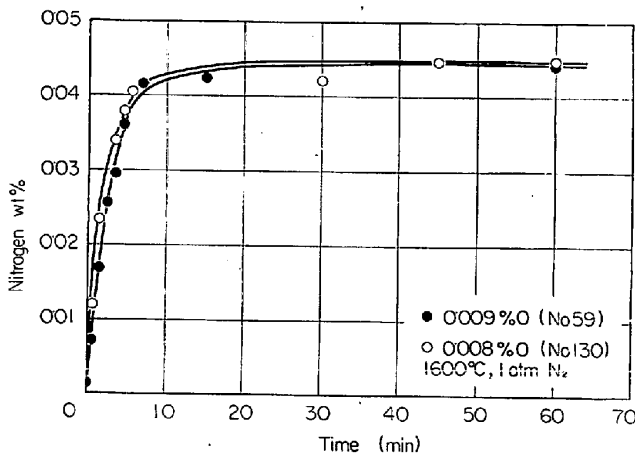


Fig. 3. Rate of absorption of nitrogen in pure iron in experiment No. 59 and 130.

要があり、ここで、純鉄とみなしたものは前記の処理をした低酸素領域のもので、実験に使用したものは 0.010 ~ 0.005%O の範囲にあるものである。

このような溶融純鉄について、1 atm の窒素のもとにおける窒素吸収の測定結果の 1 例をあげると Fig. 3 に図示するような吸収曲線が得られる。

すなわち Fig. 3 は低酸素領域における溶鉄に関する多くの測定結果のうち 0.008%O および 0.009%O の溶鉄について求めた結果を示し、いずれも窒素吸収速度は吸収初期において非常に急速であり、溶鉄中の窒素濃度は吸収開始後約 15 min でほとんど飽和濃度に達する。この窒素吸収速度に対して、一応 1 次の反応速度式があてはまるものとすれば、吸収速度は濃度推進力 ($C_S - C$) と見かけの物質移動係数 k' との積で表わされるが、さらに気相-液相界面の界面積 F に比例し、溶鉄の体積 V に反比例するものとみなすならば、吸収速度 v は(1)式により表わされる。

$$v = dc/dt = k \cdot (C_S - C) = (F/V) \cdot k' \cdot (C_S - C) \dots\dots\dots (1)$$

ただし k は反応速度定数をあらわす。(1)式において $t=0$ で $C=C_0$ なる初期条件を入れると(2)式を得る。

$$\ln \frac{C_S - C_0}{C_S - C} = \frac{F}{V} \cdot k' \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 C_S は気相と平衡する平衡濃度、すなわち普通は 1 atm の窒素の下における飽和濃度、 C は時間 t における濃度、 C_0 は時間 $t=0$ における初期濃度を表わす。(2)式に実際に測定された実験結果を代入し、 $\ln [(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ と $F \cdot t/V$ の関係を図示すると Fig. 4 のごとくなる。すなわち吸収初期の条件においては比較的不安定な因子を避けられないために、両者の関係は必ずしも原点を通らないにしても、Fig. 4 からは

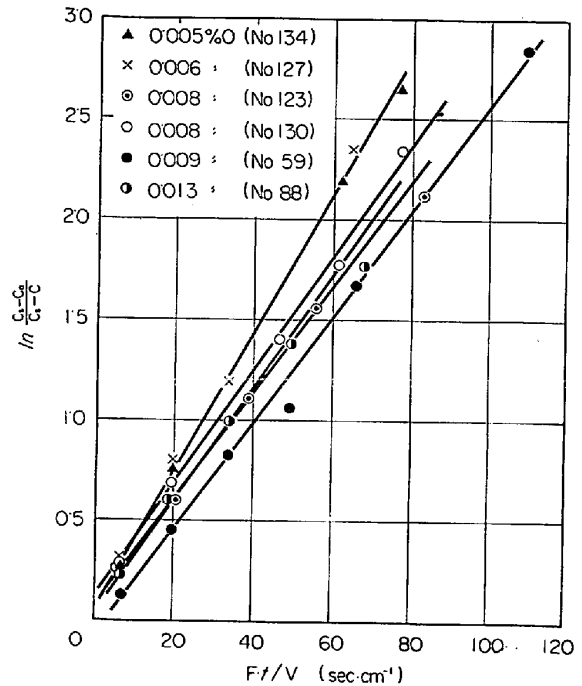


Fig. 4. Relation between $\ln [(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ and $F \cdot t/V$ for pure liquid iron.

Table 1. Apparent mass transfer coefficient in some low oxygen melts at 1600°C

No.	Oxygen content (wt %)	Apparent mass transfer coefficient, $k' \times 10^3$ ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	Equilibrium concentration of nitrogen, C_S (wt %)
59	0.009	27	0.0441
88	0.013	29	0.0430
123	0.008	28	0.0431
127	0.006	35	0.0443
130	0.008	29	0.0448
134	0.005	34	0.0432

$\ln [(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ と $F \cdot t/V$ の間に直線関係が成立し、したがって窒素吸収速度は一次反応とみなすことができるとともに、このときの勾配は見かけの物質移動係数 k' を表わす。このようにして Fig. 4 から求められる純鉄の k' は酸素濃度に応じて Table 1 に示すごとく、酸素の低下とともに増大することが明らかである。

また高周波溶解による溶鉄の窒素吸収速度に関する従来の研究結果を、本研究結果と比較すると Table 2 のごとくなる。

Table 2 から明らかなように、本研究において求められた見かけの物質移動係数の値は、実験条件の相違、たとえば窒素吸収速度の測定法、ルツボの大きさ、溶鉄の量、測定温度、溶鉄の純度、高周波の周波数およびコイルの大きさなどの相違にもかかわらず、FISCHER, HOFFMANN の結果を除くと従来より求められている値に

Table 2. Experimental values of apparent mass transfer coefficient in lower oxygen iron melts obtained in several works.

Author	Temperature (°C)	Melt weight (kg)	Oxygen content (wt %)	Apparent mass transfer coefficient, $k' \times 10^3$ (cm·sec ⁻¹)
BOGDANDY, SCHMOLKE, STRANSKI ³⁾	1600	7	0.001~0.002	19
FISCHER, HOFFMANN ⁵⁾	1600	4.6~4.9	0.001~0.020	5
SCHENCK, FROHBERG, HEINEMANN ⁶⁾	1560	3.5~4	0.005~0.02	18
PEHLKE, ELLIOTT ⁶⁾	1606	0.1	0.009	32~21
CHOH, INOUE	1600	0.4	0.005~0.006	34~35
			0.008~0.013	27~29

比較的近いことは興味あることである。

なお、ここで参考までに溶鉄の攪拌効果がいかに窒素吸収速度に大きく影響するかを示すために、見かけの物質移動係数について、炭素抵抗炉におけるものと高周波炉において求められたものとを比較してみよう。すなわち抵抗炉による実験ではあらかじめ大型真空溶解炉にて脱酸処理を施した純鉄 (0.004%O) を試料とし、これをマグネシアルツボ (内径38 mm) に 375 g 装入し、真空炭素抵抗炉 (20 kVA) によりアルゴン雰囲気のもとで溶解し、以後は高周波溶解のときと同様に、1600°C に保たれた溶鉄表面に窒素を送り込み、吸収速度を測定した。その結果 Fig. 5 に示すように抵抗炉溶解による見かけの物質移動係数は 5×10^{-3} cm·sec⁻¹ となり、高周波溶解 (20 キロサイクル) による溶鉄 (0.005%O) において測定された 34×10^{-3} cm·sec⁻¹ の約 1/7 となり、溶鉄の攪拌効果が大きいことを示している。

4.2 溶鉄の窒素吸収過程における律速段階について

一般に気相と液相とが反応するような不均一反応においては、その反応過程をいくつかの素過程に細分し、そのうち最も遅いとみなすことのできる過程をこのときの律速段階とすることは周知の事実である。本実験における窒素の溶鉄への吸収過程においても、その過程を次のような 3 つの素過程に分けて考察することができる。

- (1) 気相内における窒素分子が拡散および対流により気相-液相界面に到達する過程。
- (2) 気相-液相界面における窒素の吸着解離過程
- (3) 窒素原子が気相-液相界面から拡散および対流により液相内部に移動する過程。

ここでは、このように 3 つの素過程に区分したが、反応過程の条件によってはさらに細分することを必要とする場合もあり、条件が変化すれば前述の 3 つの素過程の

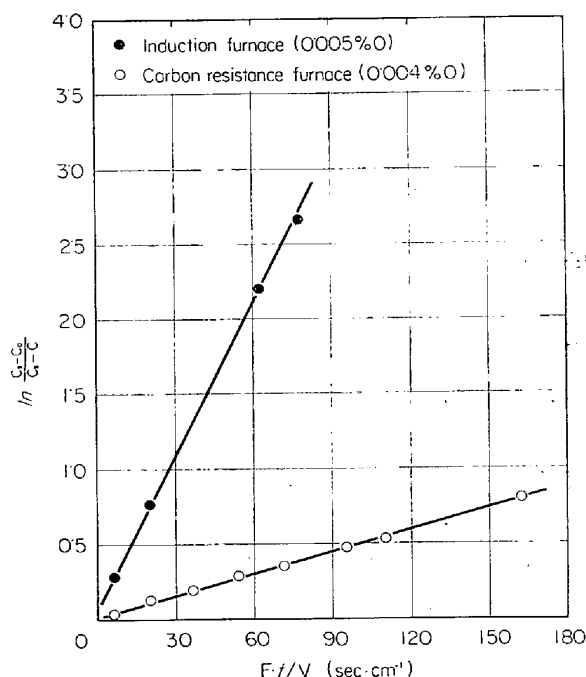


Fig. 5. Effect of stirring on the absorption rate of nitrogen in pure liquid iron.

範囲内においてすでに律速過程が当然変化することもありうる。したがって、本研究においては、本実験条件下で得られた純鉄の実験結果がこの 3 つの素過程のうちどの過程に律速されるか検討するのであつて、たとえここで律速過程が決定されてもほかの場合にもあてはまるとは限らない。そこで、最初に第 1 の過程、すなわち気相内における窒素の移動過程が全過程に対しどの程度の影響をおよぼすか検討するために次の 3 つの実験を試みた。

(A) 送入する窒素流速の影響

アルゴン雰囲気のもとにある溶鉄表面に窒素を送入するような実験条件においては、求められる見かけの物質

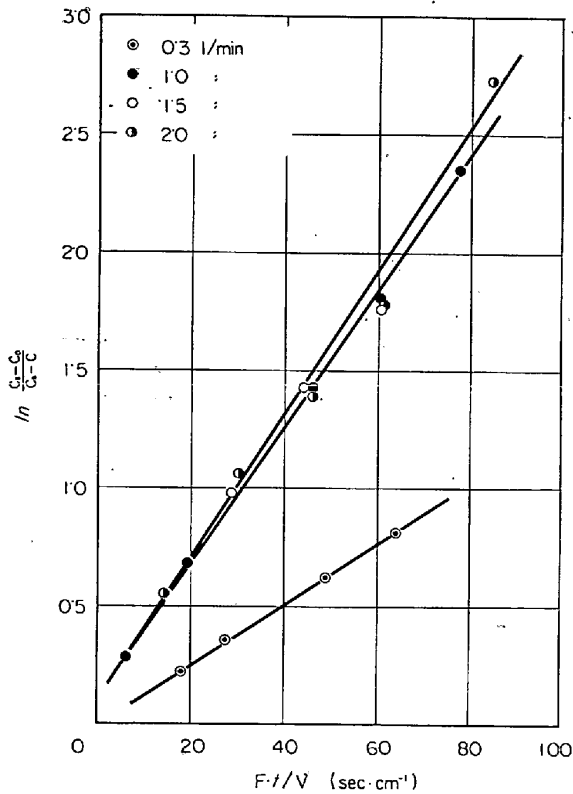


Fig. 6. Effect of gas flow rate on the absorption rate of nitrogen in liquid iron.

移動係数は気相内における窒素の移動速度の影響を受けやすい。一般に、気相側の影響が比較的大きいとみなされるガス流速範囲においては、ガス流速を増加すれば k' も大きくなる傾向を示すので、ガス流速を $0.3 \sim 2.0 \text{ l/min}$ と変化し、窒素吸収速度におよぼす窒素流速の影響を求めた。その結果Fig. 6に示すように、 0.3 l/min においては明らかに流速の影響を受けて吸収速度は遅くなるが、 1 l/min 以上になると、ほとんど流速による影響はみられず、 k' におよぼす気相側の影響はほとんど一定になり、しかも小さいものと考えられる。

(B) 気相側の条件の影響

すでに(A)において気相側の影響はガス流速 1 l/min 以上ならば一定となることが確められたので、次に本実験で求めた k' の値を気相の影響を受けない条件下で求めたものと比較し、本実験条件下における窒素吸収速度におよぼす気相側の影響度を検討してみる。すなわち、あらかじめ洗浄した窒素をガス溜内にたくわえ、これを真空に保持した反応管内に急速に送入し、窒素以外のガスの干渉をさけることをねらった。

この実験は、アルミナルツボ(内径 44 mm 、高さ 100 mm)に 500 g の試料を装入し、十分真空脱酸を施した後、前述のガス溜内より窒素を 1 atm になるまで急速に送り込み、その後試料を採取する。この方法による窒

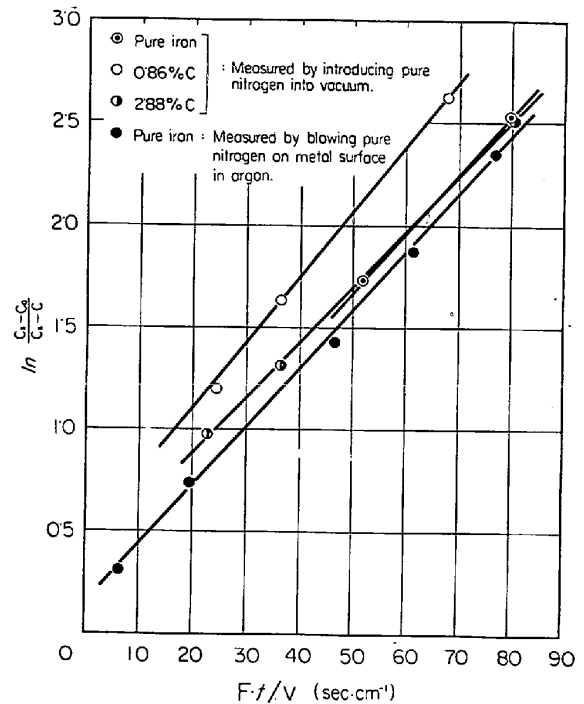


Fig. 7. Effect of the method of the nitrogen injection on the absorption rate of nitrogen.

素吸収速度の測定は窒素送入開始から、最初の試料採取までの変化を明確にとらえることができないので、(2)式を変形した。(3)式により k' を求めた。

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_s - C}\right) - \ln\left(\frac{C_s}{C_s - C_0}\right) = \frac{F}{V} k' \cdot t \quad \dots\dots (3)$$

その結果はFig. 7に示すごとく、真空から急速に窒素を送り込んだときの k' は、多くの測定点から求められないが、純鉄およびFe-C系溶鉄を含め $k' = 27 \sim 32 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり、アルゴン雰囲気中の溶鉄表面に窒素を吹付けて測定したものとほとんど同じ大きさを示す。すなわち、窒素吸収速度におよぼす気相の影響は、たとえ測定法がアルゴン雰囲気中の溶鉄に窒素を吹付ける方法によつたとしても、ガス流速を 1 l/min 以上に保つならばきわめて小さく無視しうるものとみなすことができる。

(C) 窒素およびアルゴンの混合ガスによる窒素分圧の影響

従来、J. F. ELLIOTTら⁷⁾、L. von BOGDANDYら⁸⁾、W. A. FISCHERら⁴⁾は気相雰囲気として窒素のみを減圧にする方法により窒素吸収速度におよぼす窒素分圧の影響を測定したが、いずれの研究者も吸収速度 v は窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例すると述べている。しかしながら本実験においてはアルゴンおよび窒素の混合ガスをつねに 1 atm に保持し、その混合比を変えることにより窒素分圧 P_{N_2} を変化させてFig. 8に示すような窒素吸

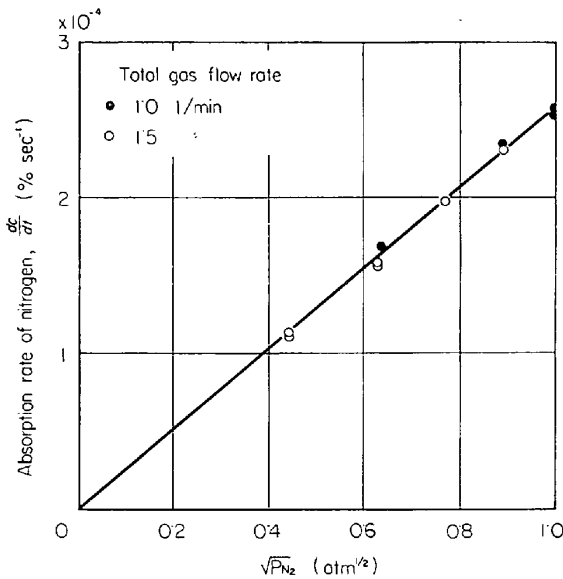


Fig. 8. Effect of partial pressure of nitrogen on the absorption rate of nitrogen in pure liquid iron.

収速度におよぼす窒素分圧の影響を測定した⁹⁾. すなわち、本研究結果はこれまで減圧法により求められた関係と同じ傾向を示し、また、これと同時にの窒素のガス流速を 1 l/min および 1.5 l/min と変化しても(A)の場合と同様に吸収速度にほとんど相違がみられないことがわかった。

かように本研究結果と従来の結果とが一致した傾向を示す事実より、アルゴンと窒素からなる混合ガスのもとで測定しても、本研究目的にたいし、気相のアルゴンの影響は無視できるものと考えることができる。

しかも、このことは全ガス流量を 1 l/min および 1.5 l/min で測定したいずれの吸収速度についても両者にほとんど相違が認められないことによっても明らかである。

以上 (A), (B) および (C) の 3 つの結果を総括してみると (A) および (C) においてガス流速が 1 l/min 以上ならば、気相側の影響は一定になることが確められ、(B) においてその影響度もきわめて小さいことが証明された。したがって、本実験条件下における窒素吸収速度にたいしては、前述の吸収過程に関する 3 つの素過程のうち第 1 の過程、すなわち気相内における窒素分子の移動過程よりは、むしろ第 2 および第 3 の過程を重要視しなければならないと考えることができる。しかるに第 2 の過程、すなわち気相-液相界面における窒素の吸着解離過程は表面活性成分が存在しないときには、次の理由により、窒素吸収過程において大きな抵抗とはならない。

すなわち、吸収過程において吸着過程が支配的であれば Fig. 8 に示されるような吸収速度が窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例することなく、むしろ分圧 P_{N_2} に比例しなければならない。すなわち吸着速度は未吸着 site の割合とガス分圧の積によりあらわされるとすれば、当然、 P_{N_2} に比例しなければならなくなるからである。また、解離過程についても表面活性成分が存在しないときには解離に必要な吸着 site は十分に存在し、さらに高温であるために解離速度も急速と考えられ、吸収過程においてこれらが支配的になるとは考えられない。

したがって第 3 の過程、すなわち気相-液相界面からの窒素原子の溶鉄内部への移動過程が重要な役割を演ずるものと考えることができる。

しかるに、従来、液体のガス吸収のごとき不均一反応においては、液体の界面近辺における運動あるいは液体そのものの構造が十分明瞭にされないために、これに多くの仮定を設けることにより種々のガス吸収モデルが提案されてきた。たとえば、境膜説、HIGBIE による浸透説、DANCKWERTS による表面更新説、さらにはこれを進展せしめた諸説がある。これらのモデルはあらゆるガス吸収の過程を説明するには十分満足できるとはいえないが、ひとまず溶鉄の窒素吸収に関して単純なモデル化を行ないこれら諸理論を吸収過程にあてはめてみることにした。

4.3 境膜説による解析

窒素原子が静止溶鉄中を 1 次元的に深さ方向 (たとえば x 方向) にのみ移動し速度が拡散により支配されるとき、いわゆる FICK の第 2 法則が成立する。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (4)$$

ここで D は溶鉄中における窒素の拡散係数を示す。境膜説ではもちろん境膜中の物質移動が拡散により支配され、溶鉄内部は十分混合されて均一な濃度になっていると仮定すると同時に気相-液相界面では平衡状態が成立し、境膜内には窒素の蓄積がないとみなす。以上の仮定を δ = 境膜の厚さとして、FICK の第 2 法則に適用すると、

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = 0 \quad 0 < x < \delta \dots \dots \dots (5)$$

となり、これを $x = 0$ で、 $C = C_s$ 、 $x = \delta$ で $C = C_0$ なる境界条件で解くと (6) 式のようなになる。

ただし C_0 は溶鉄内部の窒素濃度を示す。

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \frac{x}{\delta} \dots \dots \dots (6)$$

ここで溶鉄の体積 V 、および気相-液相の界面積 F を考慮し、吸収速度 dc/dt を求めると (7) 式が得られる。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F \cdot D}{V \cdot \delta} (C_s - C_0) \dots\dots\dots (7)$$

したがって物質移動係数 k' は次のように (8) 式であらわされる。

$$k' = \frac{D}{\delta} \dots\dots\dots (8)$$

(8)式から境膜の厚さ δ を求めるには溶鉄内における窒素の拡散係数を知らなければならない。しかるに、窒素の拡散係数は最近ようやく測定されるようになったが、いまだ十分信頼できる測定値がないので、ここでは従来の多くの研究論文でしばしばみるように、窒素に近いと思われる炭素の拡散係数を使用することにする。すなわち、O. KNACKら¹⁰⁾、および D. W. MORGANら¹¹⁾の測定値から拡散係数として、 $D = 6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を代入すると、 $\delta = 2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となり、従来、本研究と同様に高周波炉により溶解して求めた多くの研究論文における $\delta = 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}$ のオーダーにある。しかし、それら相互の値は実験条件の相違により必ずしも一致する必要はない。

4.4 浸透説による解析

4.3 の境膜説においては定常状態という仮定がなされていたが、溶鉄が気相と接触した瞬間には (6) 式に示す濃度分布が存在しないとするならば非定常拡散で考えなければならない。また、境膜説における境膜の存在についても液相内部が乱れているのに界面近くにはこの乱れがこないと考えることには疑問があり、したがって HIGBIE の浸透説による考察を試みる必要がある。すなわち (4) 式を $t = 0$ で $C = C_0$, $x = 0$ で $C = C_s$, $x = \infty$ で $C = C_0$ なる条件により解くならば、

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \dots\dots\dots (9)$$

となり、これにより時間 $0 \sim t_e$ の間の平均吸収速度を求めると

$$\frac{dc}{dt} = 2(C_s - C_0) \frac{F}{V} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \dots\dots\dots (10)$$

となる。ここで時間 $t = 0$ で気相と接した表面成分は途中で消滅することなく流動し、ある決まった時間 $t_e = \theta$ で必ず消滅し、消滅しただけ表面滞留時間 θ の表面成分があらわれてくるとするならば、(10) 式は流動状態の系にも適用できる。

この浸透説を溶鉄の反応に適用した例としては E. S. MACHLIN¹²⁾ および H. KNÜPPELら¹³⁾ の研究論文がある。

すなわち、円筒状ルツボ内において誘導攪拌される溶鉄の表面生成速度 dA/dt はルツボ壁における表面の消滅速度に等しいとして (11) 式で示される。

$$dA/dt = 2\pi r V_0 \dots\dots\dots (11)$$

ただし、 r はルツボの半径、 V_0 はルツボ壁における溶鉄の半径方向への流動速度をあらわす。また、ルツボの中心から半径方向の任意の位置 ξ での流動速度を V_ξ (半径方向) としたとき、

$$2\pi r V_0 = 2\pi \xi V_\xi = \text{constant} \dots\dots\dots (12)$$

の関係を満足するとして次のような表面滞留時間 θ を求めた。

$$\theta = r/2V_0 \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式と $F/V = \pi r^2 / \pi r^2 h = 1/h$ を (10) 式に代入し

$$\frac{dc}{dt} = 2(C_s - C_0) \sqrt{\frac{2DV_0}{\pi r h^2}} \dots\dots\dots (14)$$

を求めた。ただし h は溶鉄の深さをあらわす。

一方、KNÜPPEL は (10) 式の t_e に対して、溶鉄表面中心部における誘導攪拌にもとづく溶鉄の盛り高さ h_0 に関する式を利用し、これより平均流動速度 \bar{U} を求め、表面滞留時間 θ を $\theta = l_0 / \bar{U}$ としてあらわした。ただし l_0 はルツボの半径をあらわす。この関係を (10) 式に代入するならば

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} \cdot 2 \sqrt{\frac{D\bar{U}}{\pi l_0}} (C_s - C_0) \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式のごとくなり、したがって物質移動係数 k' は次の (16) 式であらわされる。

$$k' = 2\sqrt{D\bar{U}/\pi l_0} \dots\dots\dots (16)$$

しかるに (16) 式により本実験結果を考察するには本実験条件下における平均流動速度 \bar{U} を求めなければならない。そこで KNÜPPEL と同様に溶鉄の盛り高さに関する次式¹⁴⁾を利用し、(18) 式からこれを求めてみる。すなわち、

$$h_0 \gamma = P = 0.316 \sqrt{\frac{\mu_c}{\rho_e \cdot f_e}} \cdot \frac{N}{F_e} \dots\dots\dots (17)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \sqrt{2gh_0} \dots\dots\dots (18)$$

ただし、 h_0 = 溶鉄の盛り高さ (cm), γ = 溶鉄の密度 (kg/cm^3), P = 圧力 (kg/cm^2), μ_c = 比透磁率, ρ_e = 溶鉄の固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$), N = 炉入力 (kW), F_e = コイルに対向する溶鉄の外周面積 (cm^2), f_e = 周波数 ($\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$) g = 重力加速度 ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}$) とする。

しかしながら (17) 式の使用については、小坂、蓑輪¹⁵⁾も指摘しているように、実際に溶鉄に使用される電力 N を求める必要がある。そこで本実験において使用した装置は 400 g の溶鉄を 1600°C に保持するために 6kW の出力を供給した事実が明らかであるので、このときの炉入力 N を概算してみる。

一般に円柱導体を高周波により加熱するときには、加熱電力の大部分はその表面層に集中される。このときの深さ S (cm) は

$$S = 5030 \sqrt{\frac{\rho_e}{\mu_e \cdot f_e}} \dots\dots\dots (19)$$

によりあらわされる。一方、一様な磁界内に置かれた半径 a cm, 無限長さの円柱導体のうち l cm の部分が吸収する総電力 P_e は

$$P_e = \frac{2\pi I^2 N^2 \rho_e}{l} \cdot \frac{a}{S} \cdot F_0 \dots\dots\dots (20)$$

によりあらわされる。ただし、 I はソレノイドの電流 (A), F_0 は a/S により決定される値, N はコイルの巻数 (ターン) を示す。ここで本実験条件, すなわち $\rho_e = 139 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{10}$, $\mu_e = 1$, $f_e = 2 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ を (19) 式に代入し, 表面層の厚さ S を求めるならば, $S = 0.41$ cm となり, ルツボ半径 $a = 1.9$ cm との比は $a/S = 4.6$ に達する。また, 溶鉄がコイルの半径 $b (=4$ cm) にまで満たされていると仮定すれば, $b/S = 9.8$ となり, さらに, $F-a/S$ 曲線から a/S および b/S に対応した F_0 の値を求めると

$$a/S = 4.6 \text{ には } F_0 = 9.0$$

$$b/S = 9.8 \text{ には } F_0 = 9.5$$

となる。したがって, 両者の総吸収電力の比を (20) 式により求めると

$$\frac{P_e'}{P_e} = \left(\frac{I'}{I}\right)^2 \cdot \frac{4.6 \times 9.0}{9.8 \times 9.5} = 0.44 \left(\frac{I'}{I}\right)^2$$

となるが, $(I'/I)^2$ は導体の形状にもとづく効率に関係すると仮定するならば, 北村¹⁷⁾の研究論文にみるように, 本実験条件 (導体の長さ $l_1 = 5$ cm, コイルの長さ, $l = 18$ cm) における効率は約 70% とみなすことができる。したがってこれより本実験の出力が 6kW にもかかわらず, 実際の吸収電力は約 1.9kW にすぎないという結果を得る。この炉入力 $N = 1.9$ kW およびコイルの対向面積, $F = 60.2 \text{ cm}^2$ を (17) 式に代入し, h_0 を計算し, 次に (18) 式から溶鉄の平均流動速度 \bar{U} を求めると $\bar{U} = 20 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。この値は森, 佐野, 川合¹⁸⁾が溶鉄の脱窒速度の解析に際し, 高速度カメラによつて測定し, 解析に適用した値とほぼ一致する。この流動速度の値を浸透説に関する (16) 式に代入し物質移動係数を求めると $28 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり, 本実験において実測した純鉄の k' の値に比較的近いといえる。

4.5 表面更新説による考察

浸透説ではすべての表面成分が一定な表面滞留時間を持つと仮定したが, この理論をさらに進め, 界面にはあらゆる表面滞留時間 ($\theta = 0 \sim \infty$) の表面成分が存在し, 滞留時間の長短に関係なく, 同じ消滅割合にあるとし, DANCKWERTS は表面更新説を提出した。この理論に従うならば, 吸収速度は

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_s - C_0) \sqrt{D \cdot S} \dots\dots\dots (21)$$

となり, 物質移動係数は

$$k' = \sqrt{D \cdot S} \dots\dots\dots (22)$$

であらわされる。ここで $S (\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$ は単位表面積のうち毎秒更新される面積の割合を示す。(22)式によつて物質移動係数を計算するには S を求める必要があるが, これを測定することは現実的に非常に難しいので, $1/S$ は平均滞留時間をあらわすことに注目し, $S = \bar{U}/r$ と近似する。この近似により, (22)式から物質移動係数を求めると, $25 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり, さきの浸透説による計算結果とほとんど同じような結果を与える。

このようにいくつかの仮定を前提とすれば, これらガス吸収モデルを研究の解析に適用することができるが, 溶鉄中における微量の酸素の影響がきわめて著しく, 1つの界面抵抗となりうるので, (詳細は次報で述べる。)酸素を全く含まない溶鉄の見かけの物質移動係数を直接実測することは難しく, 本実験結果と数値上の一致をみたとしても, これら諸理論の適用の妥当性を論ずることにはならない。本研究目的には, 実測した物質移動係数の数値をもとにして, 窒素吸収に対する溶鉄の性質を究明すればよい。

5. 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす第3元素の影響について

これまでは純鉄の窒素吸収速度を測定することによりこのときの律速過程について検討するとともに, この吸収速度の一般的なガス吸収モデルへの適用を試みたが, 次に窒素吸収速度におよぼす 2, 3 の合金元素の影響について検討してみよう。

5.1 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす炭素の影響について

まず前記の実験条件にもとづいて合成した Fe-C 合金を添加することにより炭素濃度を調整し, 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす炭素の影響を求めた¹⁹⁾。すなわち Fig. 9 は Fe-C 系溶鉄における窒素吸収速度の測定結果のうち初期の部分拡大して示したもので, 周知のごとく, 溶鉄の窒素溶解度は炭素により著しく低下するが, 吸収速度もまた炭素濃度の増加とともに低下する傾向を示す。これらの結果を純鉄の場合と同様に (2) 式にあてはめて, 見かけの物質移動係数を求めると, Fig. 10 および Fig. 11 に示すごとく, k' にたいし炭素はほとんど影響をおよぼさないとみなしてよい。これについては KOZAKEVITCH, URBAIN²⁰⁾も同様の結果を示している。

一方, 溶鉄の窒素吸収速度はいわゆる表面活性現象に

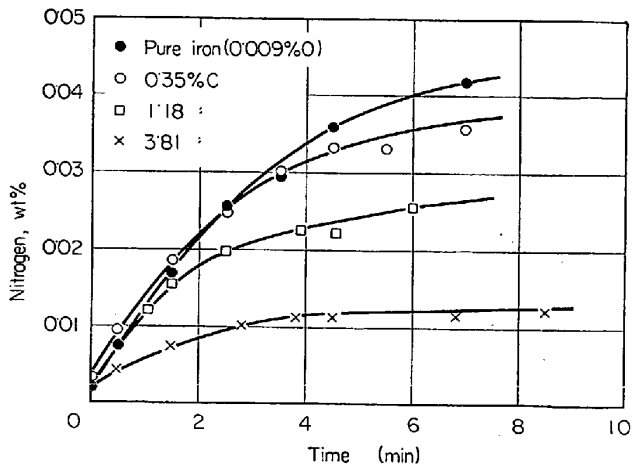


Fig. 9. Effect of carbon on the absorption rate of nitrogen in liquid iron.

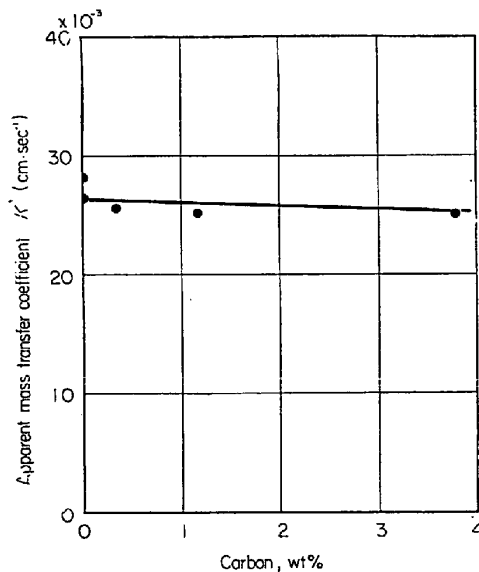


Fig. 11. Effect of carbon on the apparent mass transfer coefficient.

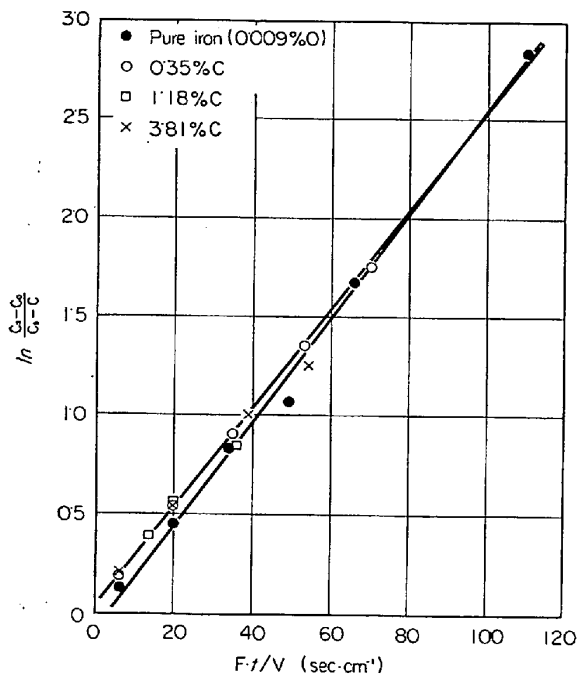


Fig. 10. Relation between $\ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C}$ and $\frac{F \cdot t}{V}$ for liquid iron containing carbon.

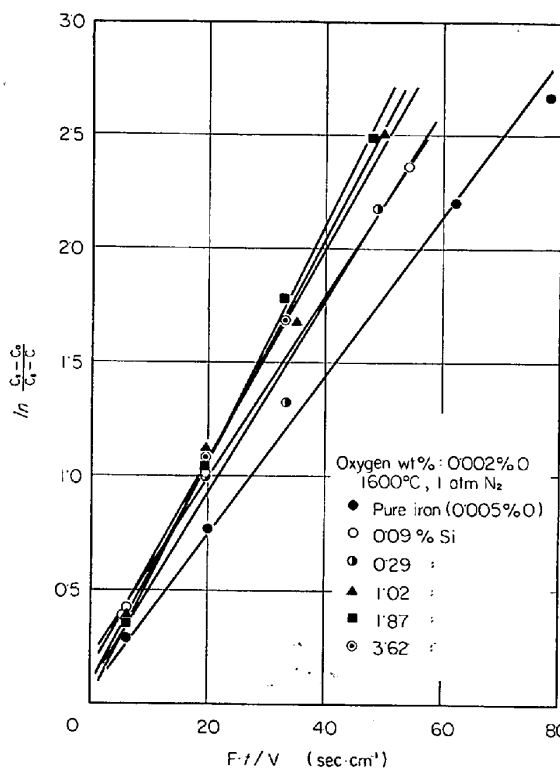


Fig. 12. Relation between $\ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C}$ and $F \cdot t / V$ for liquid iron containing silicon.

もとづく表面張力の変化に関係するとみなすことができるが、Fe-C 系溶鉄については F. A. HALDEN, W. D. KINGERY²⁰⁾あるいは P. KOZAKEVITCH, G. URBAIN²¹⁾により明らかなごとく、溶鉄の表面張力におよぼす炭素の影響がきわめて小さいことからみて前述の結果は当然のことと考えることができる。

5.2 溶鉄の窒素吸収速度におよぼすシリコンの影響について

Siは炭素と同様に溶鉄の窒素溶解度を著しく低下するが、溶鉄の窒素吸収速度にたいしてはこれを大にするという報告もある。しかしながら、その理由はこれまで必

ずしも明らかでない。最近の PEHLKE, ELLIOTT の研究においても、Si の影響についてふれ、Si は窒素吸収速度あるいは速度定数を大きくする作用があると述べられているが、溶鉄中の酸素濃度との相互関係を考えると、なお問題があるようである。そこで、本研究においても Fe-Si 系溶鉄 (4.4%Si以下) の窒素吸収速度を測定し、

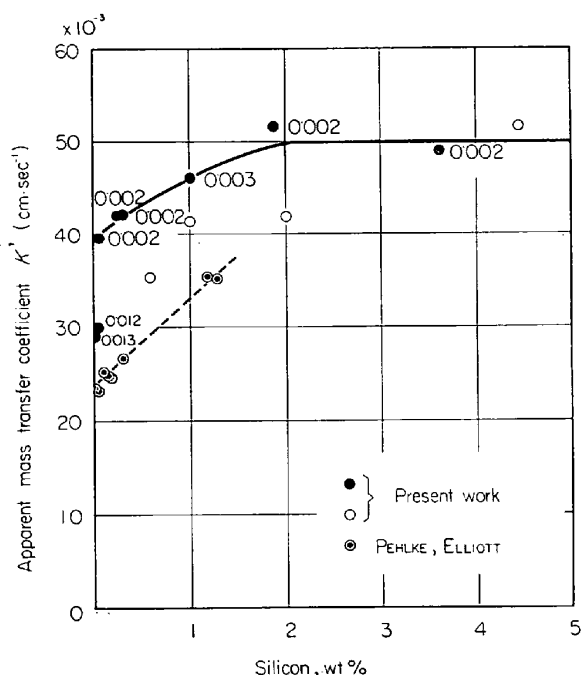


Fig. 13. Effect of silicon on the apparent mass transfer coefficient.

(2) 式により k' を求めた結果, Fig. 12 および Fig. 13 に示すごとく, Si は少量の添加により k' を大きくする傾向を示すことが明らかである. すなわち, Fig. 13 における図中プロットの数値はその溶鉄の酸素濃度を示すが, 酸素濃度を 0.002~0.003%O に保ち, 窒素吸収速度におよぼす Si の影響を求めてみると約 2% Si までは Si 濃度の増加とともに k' は大きくなり, この濃度を越えたとしだいに Si による影響はみられなくなる.

また Fig. 13 は本研究結果とともに PEHLKE, ELLIOTT による測定結果を比較図示しているが, これには Si による影響を速度定数によりあらわしているのをこれをルツボの内径 31 mm, 試料重量 100 g なる条件から見かけの物質移動係数に改め, 本研究と比較した. PEHLKE, ELLIOTT の測定法は本研究方法とは異なる Sieverts 法によつたものであるが, 彼らの測定濃度範囲に関する限り測定結果は本研究結果と同様に Si 濃度の増加とともに k' が大きくなる傾向を示している.

この結果について ELLIOTT らは Si の強い脱酸作用を考慮しているが, 本研究結果から明らかなごとく, 1600°C における Si-O の平衡値より低い一定酸素濃度のもとにおいても Si 濃度の増加とともに k' は大きくなっていることに注目する必要がある.

しかるに, 窒素吸収速度と比較的深い関係にあるとみられる Fe-Si 系溶鉄の表面張力に関する従来の研究結果から判断すると Si による表面張力の低下はきわめて小さく, Si 自身の表面活性的性質は認め難い. すなわち, YAVOISKII²³⁾ は Fe-Si 系溶鉄においてもある程度の

表面活性現象を認めているが, KOZAKEVITCH, URBAIN²¹⁾ あるいは門間, 須藤²²⁾ の研究論文にみられるように Si による表面張力の低下は小さく, 一般には表面活性現象は生じていないとみなすほうが妥当と考えられる. したがって, 溶鉄の窒素吸収速度は窒素分子の溶鉄表面への吸着を阻害するいわゆる“界面酸素による毒作用”によつて著しく低下するという以上, Fig. 13 において示されるような 0~2%Si の範囲における k' の上昇は Si 濃度の増加にともない, その Si が毒作用を小さくすることにもとづくと考えざるを得ない.

もちろん, かような Si の作用は界面の酸素を減少することによるか, あるいは Si 自身が酸素の界面濃度を一定に保つたまま物質移動係数を大きくする働きを示すかはなお明日ではなく, この問題を検討するためには毒作用なるものの本質についてさらに詳細なる考察を要すると思われる.

しかるに溶鉄表面における毒作用と考えられるものは表面活性成分である酸素 (あるいは硫黄) が表面に集積してはじめて現れる現象とみなすことができ, したがつてこの問題を解くためには集積している酸素 (あるいは硫黄) の界面近辺における存在状態について考察しなければならないことになる.

そこで, いま表面活性成分は界面においてイオンで存在すると考えるならば, すでに KOZAKEVITCH, URBAIN²¹⁾ も指摘しているような, いわゆる静電的な電気 2 重層の形成を界面に考えることもできる. 電気 2 重層の構造に関しては詳しく解説されているが²⁴⁾²⁵⁾, HELMHOLTZ は初期においてこれを異符号電荷が互に平行に保持される静電蓄電器とみなし, イオンは固定されていると考えたが, その後, GOUY あるいは CHAPMAN は溶液内イオンの熱運動および電氣的な力と濃度的均一化のための浸透力の間に平衡を保つことを考慮し, 電荷分布は平面的でなく拡散的であると考え, イオン分布が Boltzmann 分布則に, また電荷分布は Poisson 式に従う拡散 2 重層理論を提案した. さらに最近では STERN および GRAHAM により HELMHOLTZ の固定 2 重層と GOUY-CHAPMAN の拡散 2 重層を組合わせた理論に発展している.

そこでまず, 表面張力の低下について前述のような電気化学的な立場から考えてみる. すなわち, それは界面に陽または陰イオンのどちらかが集積した状態のとき, 同種符号のイオンが相反発し, 互に引き合おうとする表面張力の低下を引き起こすことに相当するとみなすことができる. したがつて同種イオンの集積が進行するとともに表面張力は低下し, また毒作用はこれに比例して大

きくなるとみなすならば, Fe-O-Si 系溶鉄において, Si が毒作用を小さくするという効果は, Si が界面に集積している酸素イオンを減少するか, もしくは溶鉄内部へむかつて引きつけていることによると考えられる. 結局窒素の吸着にたいする毒作用は, 界面における陰イオンの集積量の増加とともに強くなり, またその陰イオン成分と親和力の強い成分が増加するとともに弱くなるとみなすことができる. したがって溶鉄表面の集積酸素の影響をしだいに減少していくならば, そのときの見かけの物質移動係数は表面活性成分を全く含んでいない純粋な溶鉄の値に接近することになる. たとえば Fig. 13 から明らかなように, 約 2% Si 以上になると, k' の値はほとんど一定となるが, これはもはやこの濃度に達すると, 界面酸素の影響がほとんどなくなり, しかも Si 自身もほとんど影響を与えないとすれば理解することができる. また, これと同時に純粋な溶鉄の k' の値はこのときの $5 \times 10^{-2} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ に近いものとみなすことができる.

以上, 溶鉄中に含まれる酸素の影響についてふれたがこれらの問題については, 次報において, Fe-S 系溶鉄および Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度に'関連し'詳細に論ずることとする.

5.3 溶鉄の窒素吸収速度におよぼすクロムの影響について

Cr は溶鉄の窒素溶解度をいちじるしく増大させるので, 窒素吸収速度もまた速くなるように見えるが, Fig. 14 および Fig. 15 から明らかなように, Cr 濃度0~11

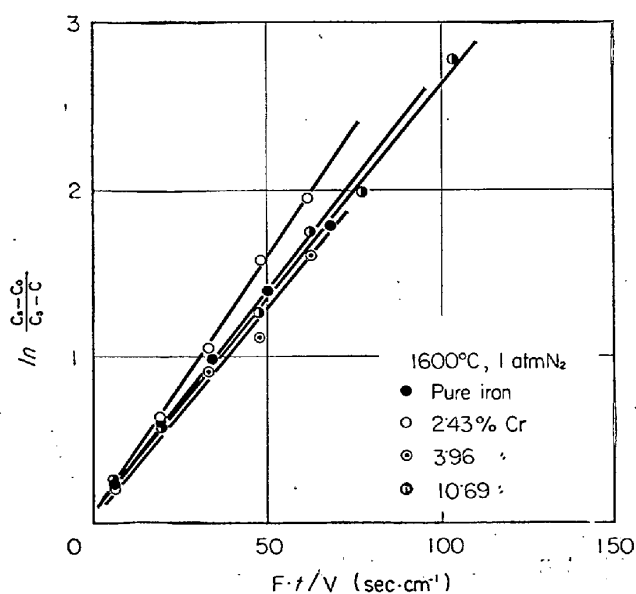


Fig. 14. Relation between $\ln[(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ and $F \cdot t/V$ for liquid iron containing chromium.

% Cr の範囲についてみると, 見かけの物質移動係数は Cr による影響をほとんど受けていない. また, Fig. 15 には比較参考までに本研究結果による k' と同時に PEHLKE, ELLIOTT⁷⁾ の測定結果をも図示したが PEHLKE, ELLIOTT の値は前述の Fe-Si 系溶鉄と同じ方法により求めたものである. Fig. 15 によれば, 彼らの結果もまた比較的本実験結果に近い結果が得られている. また, 本研究による k' の値はあたかも Cr による影響がきわめて小さいようにみうけられるが, 元来, Cr は Si より弱い, 酸素との親和力が比較的強く, Fe-Si 系溶鉄に類似した傾向を示すことも予想される. これについてはさらに酸素および Cr 濃度を組合わせた総括的研究が必

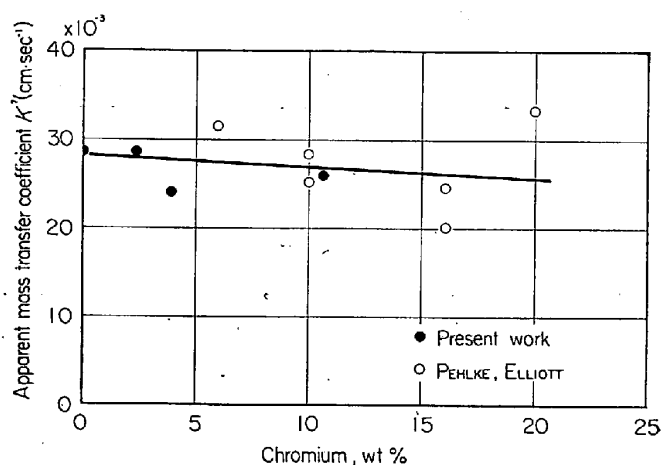


Fig. 15. Effect of chromium on the apparent mass transfer coefficient.

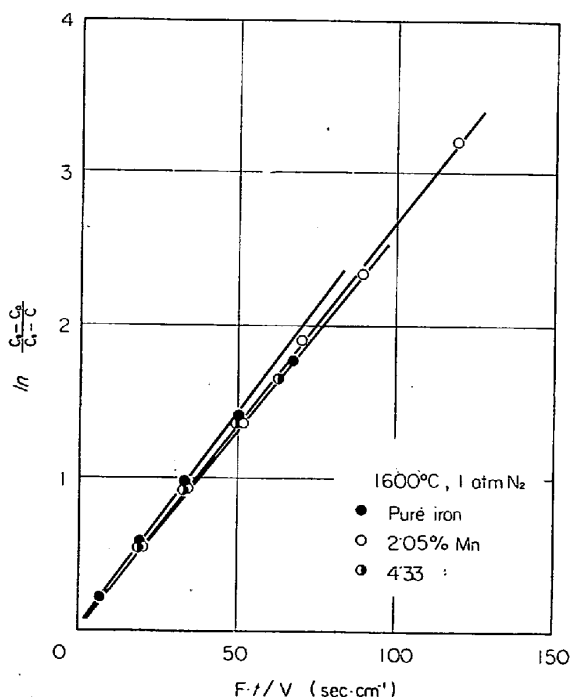


Fig. 16. Relation between $\ln[(C_S - C_0)/(C_S - C)]$ and $F \cdot t/V$ for liquid iron containing manganese.

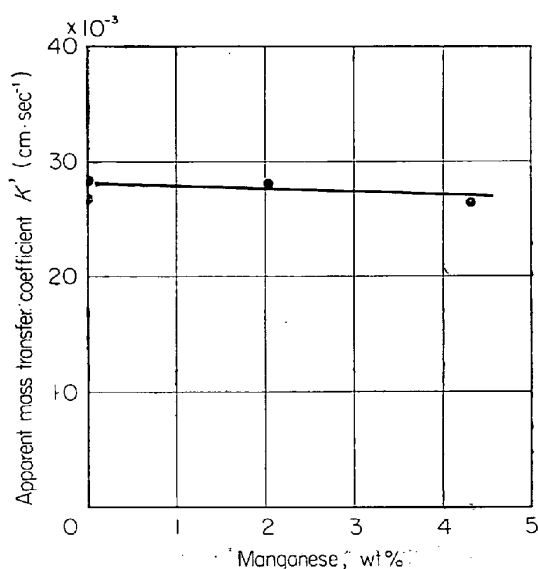


Fig. 17. Effect of manganese on the apparent mass transfer coefficient.

要であろう。ただ、KOZAKEVITCH, URBAIN²⁶⁾の表面張力測定からはCr自身は表面活性現象を示さないとみられる。

5.4 溶鉄の窒素吸収速度におよぼすマンガンの影響について

MnはCrほど著しくないが、溶鉄の窒素溶解度を上昇する成分であるために、窒素吸収速度もまた速くなるようにみえる。しかしながらFig. 16およびFig. 17から明らかなように、Mn濃度を0~4.3%Mnの範囲内において求めた見かけの物質移動係数は、Mnによりほとんど影響を受けていない。一方、Mnは比較的蒸気圧の高い成分として知られており、このMnの蒸発は溶鉄の窒素吸収速度に影響するかもしれないが、測定濃度範囲に関する限り、あまり著しい影響は認められない。また、Mnを含む溶鉄についても、Fe-Si系溶鉄ほど著しくないが、酸素濃度との組合わせにより考察する必要があるが、これについては別報にゆずる。

6. 結 言

高周波溶解の溶鉄について、気相からの窒素吸収速度を測定し、その結果を溶鉄の側に立つて解析することを試みた。低酸素領域の溶鉄(0.005~0.006%O)における見かけの物質移動係数は $34\sim 35 \times 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり、0.008~0.013%Oの溶鉄では $27\sim 29 \times 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ という値が得られた。このときの吸収過程を気相内の窒素の移動過程、界面における窒素の吸着解離反応、および溶鉄内の窒素の移動過程に分けて考察した結果、吸

収過程にたいして最も支配的と考えられるものは、最後の過程とみなすことができる。

なお、従来から液体のガス吸収に関する諸理論が液相内における物質移動過程を解析するために提出されているが、それら諸理論を一応本実験結果に適用してみた。

次に合金成分の影響について検討したが、炭素、クロムおよびマンガンはほとんど見かけの物質移動係数に影響を与えないとみなすことができる。

一方シリコンは約2% Siまでは見かけの物質移動係数を大きくし、傾向としてはELLIOTTらと似た結果を示したが、2% Si以上ではその値は $5 \times 10^{-2} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり、ほぼ一定となる。この理由は、界面に集積している酸素を O^{2-} なるイオンと考え、また、これに対応して Fe^{2+} と考えて、いわゆる電気2重層の立場からみると比較的適切な説明をすることができる。すなわち、低酸素領域の溶鉄においても、Siは界面における酸素イオンを減少、もしくは液相内部に向かってひきつけることにより、その毒作用を低下せしめ、このために界面を通しての窒素原子の移行を速めることになる。しかし約2% Si以上に達すると酸素イオンの影響はほとんどなくなり、しかもSi自身は炭素などと同様にほとんど見かけの物質移動係数に影響をおよぼさないと考えられる。

最後に本研究の一部は文部省科学研究費の補助を受けたことを謝すとともに、本研究において数々の助言を賜わった名古屋大学工学部森一美教授に謝辞をのべるものである。さらに本研究の一部を担当し、多大なる協力を下さった大堀佳彦、新美英俊、村田隆美工学士をはじめ多くの助言、協力を下さった方々に深く感謝する。

文 献

- 1) T. KOOTZ: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941), p. 77
- 2) W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 68 (1948), p. 175
- 3) L. V. BOGDANDY, G. SCHMOLKE and I. N. STRANSKI: Zeit. Elektrochem: 63 (1959), p. 758
- 4) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 583
- 5) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: ibid., 31 (1960), p. 215
- 6) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and H. HEINEMANN: ibid., 33 (1962), p. 593
- 7) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 277 (1963), p. 844
- 8) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém. Scient., Rev. Mét., 60 (1963), p. 143
- 9) 井上, 長: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1418
- 10) O. KNACK and O. DAHLKE: Arch. Eisenhüttenw.,

- 26 (1955), p. 373
- 11) D. W. MORGAN and J. KITCHENER: Trans. Faraday. Soc., 50 (1954), p. 51
- 12) E. S. MACHLIN: Trans. AIME 218 (1960), p. 314
- 13) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1960), p. 729
- 14) 電気化学便覧: 丸善
- 15) 小坂, 菱輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1432
- 16) R. W. POWELL: Phil. Mag., 44 (1953), p. 772
- 17) 北村: 電気試験所研究報告, 昭 35, 第 588 号
- 18) 森, 佐野, 川合: 学振資料, 19 委, 第 3 分科会 8478
- 19) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 416
- 20) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 21) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém. Scient., Rev. Mét., 58 (1961), p. 931
- 22) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 163
- 23) V. I. YAVOISKII: Surface Phenomena in Metallurgical Process., 1965, p. 17
- 24) 外島: 基礎電気化学, 朝倉書店, 昭 41
- 25) 渡辺, 上田: 電気化学, 20 (1952), p. 247, 308, 358, 419
- 26) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém. Scient., Rev. Mét., 58 (1961), p. 517

大型キルド鋼塊の凝固過程に生ずる残溶鋼中の 諸現象について*

中 川 義 隆**・百 瀬 昭 次***

Several Phenomena Taking Place in Remaining Molten Steel in Large Killed Steel Ingots during Solidification Process

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE

Synopsis:

Several phenomena which take place in remaining molten steel in large killed steel ingots during solidification process have a great influence on those internal quality. Thus, it is essential in making sound steel ingots, to bring light on this problem.

In this report, floatation of segregated molten steel and settling phenomenon of crystals was studied to which especial importance have been attached among those phenomena.

The obtained results are as follows:

i) During the solidification process of steel ingots, the comparatively fast movement of solutes in remaining molten steel is behaved, and the concentration gradient toward the top is formed in it.

Such a phenomenon cannot be explained unless it is supposed that the segregated molten steel moves with some mass.

As a mechanism of floatation, various things are thought. According to the result of authors' model experiment; it was shown that the floatation of segregated molten steel is acted even in static steel bath at velocity or the order of $10^{-2} \sim 10^{-1}$ cm/sec which is able to explain various phenomena taking place in practical steel ingots.

ii) It is assumed that the inertia flowing of molten steel taking place in pouring process has a great influence on the movement of solutes in remaining molten steel at the beginning of solidification process.

iii) The theory that natural convection (thermal convection and solute convection) will take place in remaining molten steel during solidification process has been strongly supported. But it is still unknown how far it will mainly act.

iv) So far the theory (gravity theory and convection one) that crystal particles are formed in remaining molten steel during solidification process, and that they settle down to form the negative segregation zone (settling crystal zone) is strongly supported. However according to the results of authors' experiments,

* 昭和 41 年 4 月, 10 月本会講演大会にて発表 昭和 42 年 6 月 5 日受付

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 理博 *** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所