

.....
論 文
.....

溶鉄および溶鋼の脱窒反応に関する研究*

成田貴一**・小山伸二***・牧野武久***・岡村正義***

A Study on the Nitrogen Desorption Reaction of Liquid Iron and Steel

Kiichi NARITA, Shinji KOYAMA,
Takehisa MAKINO, and Masayoshi OKAMURA

Synopsis:

Kinetics of nitrogen desorption reaction of liquid iron and steel has been investigated by means of blowing various gas on the surface of the melt.

The nitrogen desorption reaction of liquid iron is of second order, and the reaction rate is remarkably affected by oxygen content in liquid iron. The rate constant decreases in inverse proportion to the second power of oxygen content above 0.03%, increases gradually below this value of oxygen content and tends to approach a constant value below 0.01% of oxygen.

From the standpoint of chemisorption of nitrogen atoms on the surface of liquid iron, these results lead to the conclusion that the rate-controlling step is the reaction between these atoms, which is disturbed by adsorbed oxygen atoms.

The activation energy of nitrogen desorption reaction is 39 kcal/mole in liquid iron containing oxygen less than 0.01%.

When the decarburization and the nitrogen desorption reactions proceed simultaneously by blowing argon and oxygen mixed gas to liquid steel, the latter reaction is deviated from the second order, and its rate becomes considerably slow in comparison with that of liquid iron by blowing only argon. These facts are considered to be caused by the disturbance of the reaction of nitrogen atoms by the oxygen atoms adsorbed on the surface of liquid steel.

(Received Feb. 13, 1971)

1. 結 言

窒素が鉄鋼の諸性質に顕著な影響をおよぼすことはよく知られている。たとえば鋼の高温強度は窒素により顕著に改善され、また Al あるいは V などにより、鋼の結晶粒を微細化する場合には適量の窒素が必要である。

一方、非時効性の鋼を製造するためには、鋼中の窒素はできるかぎり低いことが必要になる。したがって鋼中の窒素量を調整することは、製鋼過程における重要な課題のひとつである。

このような意味で、従来から溶鉄中における窒素の挙動、すなわち溶鉄の窒素の溶解度、吸窒速度および脱窒速度などについて多くの研究がおこなわれている。とくに溶鉄の脱窒反応に関する研究が最近さかんにおこなわれている^{1)~7)}。しかしながらその反応機構についてはかかわらず一致した見解はえられておらず、十分にあきらかにされているとはいいがたい。

一方、LD 転炉製鋼法は他の製鋼法にくらべて、低窒素鋼を製造するのに最も適した方法であることはよく知られており、その製錬過程における窒素の挙動に関しても多くの報告があり^{8) 20)}、現象的にはかなりあきらかにされている。しかしながら LD 転炉における精錬反応そのものが複雑な現象であることにもより、その脱窒反応機構も十分に解明されているとはいいがたい。

本研究では、製鋼過程における窒素の挙動を解明する上で必要な溶鉄あるいは溶鋼の脱窒反応機構をあきらかにする目的で、2, 3 の検討をおこなった。

2. 実験方法

実験装置は反応炉とガス洗浄装置とからなる。反応炉

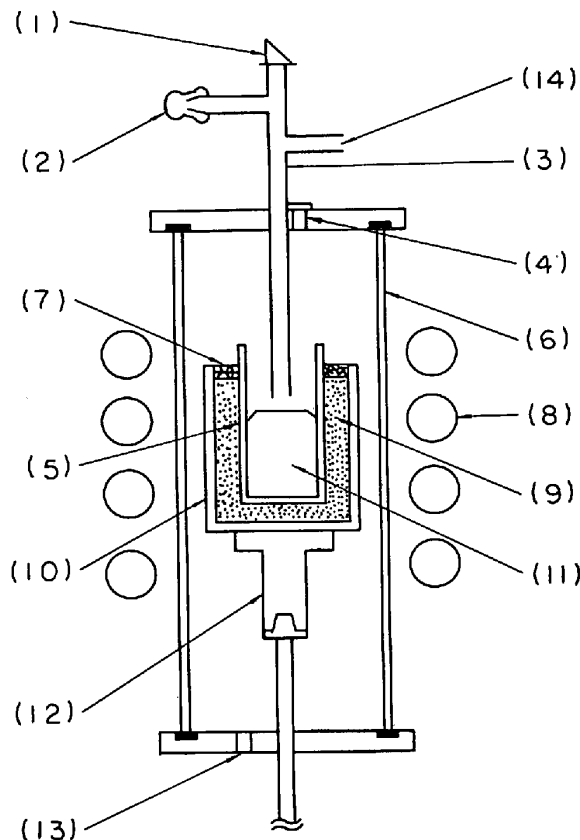
* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
昭和46年2月13日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical composition of raw material.

C	Si	Mn	P	S	Ni, Cr, Cu	O	N
<0.001	0.008	0.01	0.002	0.007	<0.01	0.009	0.0022



(1) Prism (2) Holder of alloying element added (3) Gas inlet tube (4) Sampling hole (5) Sintered magnesia crucible (6) Quartz tube (7) Magnesia grain (8) Induction heating coil (9) Magnesia powder (10) Alumina crucible (11) Molten iron (12) Alumina supporter (13) Gas outlet (14) Gas inlet

Fig. 1. Experimental apparatus.

の概略を Fig. 1 に示す。ガスの浄化は主として O_2 および H_2O の除去を目的とした。

反応管は透明石英管を用い、アルミナるつぼを保護るつぼとし、その中に融解用るつぼとして、内径40 mm、高さ100 mm の焼結したマグネシアるつぼを入れ、るつぼ間にマグネシアの細粒を充填した。これらのるつぼはかさ歯車に連結したるつぼ支持台にのせ、上下に自由に動かすことができる。さらに Ar 導入管としてアルミナ管を用い、それがるつぼの中心にくるように設置した。実験に使用した Ar, N_2 , H_2 は市販のボンベガスであり、それぞれ十分に精製後、毛管流量計をへて反応炉に導入した。

溶鉄の脱窒速度を測定する場合には、電解鉄を真空融

解してつくつた Table 1 に示す成分組成の素材約 500 g をるつぼに装入し、25 kW, 400 kC の高周波誘導炉を用いて Ar- H_2 気流中で融解する。溶け落ち後、溶鉄中の窒素を 200 ppm 前後にするため、窒素分圧を調整した N_2 -Ar- H_2 混合ガスで吸窒をおこなわせ、さらに最終的に N_2 -Ar 混合ガスで窒素量を所定濃度にする。また酸素濃度を上げる場合には、 Fe_2O_3 を塊状にしたものを添加して調節した。溶鉄中の窒素量および酸素量を所定濃度に調節したのち、Ar を導入し脱窒反応をおこなわせ、所定時間ごとに内径約 5 mm の石英管を用いて約 8 g の試料を採取し、水中に急冷して窒素あるいはその他の元素の分析に供した。なおガス導入管と溶鉄面の間隔を一定にするため実験途中で試料採取量に対応するつぼを適当に上昇させた。

脱窒反応に対する水素の影響を調べる場合には、Ar のかわりに所定量の H_2 を混合した Ar- H_2 混合ガスを用いて実験をおこなった。

溶鋼の脱窒反応におよぼす脱炭反応の影響を調べる場合には、Fe-C 合金を添加して炭素量を約 1% に調節しさらに前述と同様にして窒素量を所定濃度にしたのち、Ar- O_2 混合ガスで脱窒と同時に脱炭反応をおこなわせる。脱炭反応のみをおこなわせた実験もおこなったが、この場合は窒素の添加をおこなわないだけでほかは同じである。

窒素は水蒸気蒸留法、酸素は真空融解法、炭素は燃焼法によつて定量した。測温は標準熱電対で補正した光高温計によりおこなった。実験温度は一部の実験を除き、いずれも 1600°C である。

3. 実験結果

3.1 実験条件の検討

本実験の条件で脱窒反応をおこなわせた場合の脱窒過程は一応つぎの5つの素過程にわけて考えられる。

- (1) 溶鉄中の窒素原子が高周波の攪拌作用、拡散などによりガス-メタル界面付近に移動する過程。
- (2) ガス-メタル界面付近の溶鉄側境界層における窒素原子の移動
- (3) ガス-メタル界面における窒素分子の生成。
- (4) ガス-メタル界面付近のガス側境界層における窒素分子の移動。

(5) Ar 気流によつてガス側境界層付近の窒素分子がもち去られる過程。

これらの5つの過程のうちもつともおそい過程が律速段階になる。(1)の過程は溶鉄が高周波により攪拌されるのでバルクは一定濃度と考えられ、律速段階にはなりえない。本実験の条件下では(2)および(3)の過程を分離するような実験をおこなうことはできない。(4)および(5)の過程はガスの流量に大きく影響され、ガスの流量が少ない場合には律速段階になる可能性がある。

そこで本実験では(4)および(5)の過程を無視できるような条件を決め、(2)および(3)の過程について検討するために、溶鉄表面への Ar の吹きつけ条件をまず検討した。

るつぼ中心に設置した内径 10 mm のガス導入管より流量およびガス導入管高さを変化させて Ar を吹きつけた場合の [N] の経時変化の一例を Fig. 2 に示す。

従来、脱窒反応は2次反応であるといわれており、その速度式は(1)式で示される。

$$-d[\%N]/dt = (A/V)k[\%N]^2 \dots\dots\dots (1)$$

これを積分すると(2)式がえられる。

$$1/[\%N] - 1/[\%N]_0 = (A/V)kt \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $[\%N]_0, [\%N] : t=0$ および t における溶鉄中窒素濃度、(%)

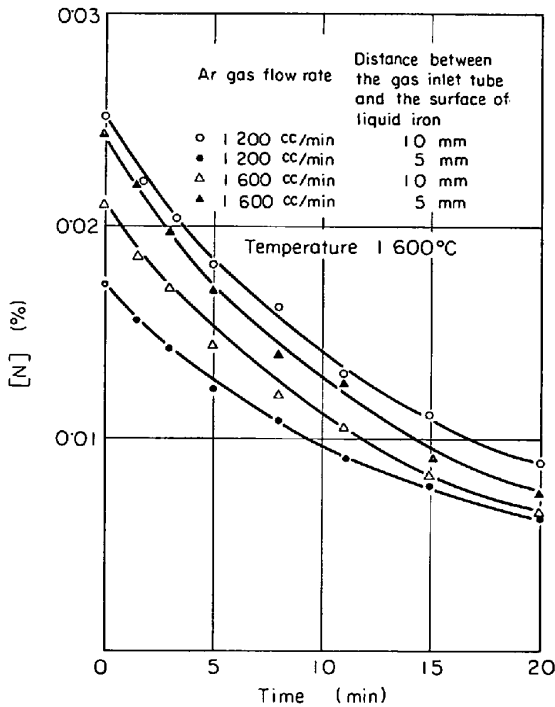


Fig. 2. Change of nitrogen content during the desorption reaction of nitrogen in liquid iron.

A : ガス-溶鉄界面積, (cm²)

V : 溶鉄の体積, (cm³)

k : 速度定数, (cm/%·sec)

t : 時間, (sec)

そこで Fig. 2 の結果に(2)式を適用し、解析した結果を Fig. 3 に示す。この図からあきらかなように、本実験においても脱窒速度は2次式によく一致していることがわかる。したがつて以後の解析は2次反応としてとりあつた。

脱窒反応に対するガス側の抵抗を無視できる条件を決定するために、ガス導入管高さを变化させた場合の速度定数におよぼす Ar 流量の影響を検討した結果を Fig. 4 に示す。なおここで溶鉄中の酸素量は 0.005~0.009% に調整した。このようにガス導入管内径および高さにはほぼ無関係に、1000cc/min 以上で速度定数は一定となる。

森ら²⁾は管径 10 mm, ガス導入管高さ 5 および 10 mm

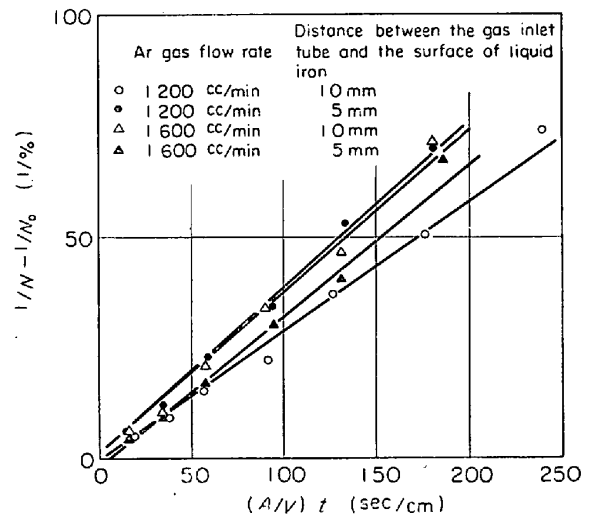


Fig. 3. Relation between $(1/N-1/N_0)$ and $(A/V)t$ during the desorption reaction of nitrogen in liquid iron.

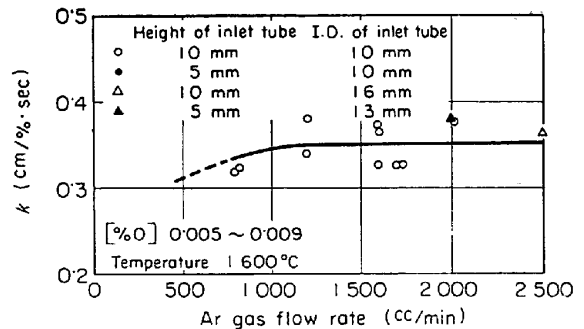


Fig. 4. Effect of Ar gas flow rate on the rate constant of nitrogen desorption in liquid iron.

で同様の実験をおこない、本実験と同様な結果を得ている。また不破ら³⁾⁴⁾は管径 20 mm, ガス導入管高さ 2~3 mm で同様の結果を得ている。

以上のように、各研究者の実験条件はガス側の抵抗を十分に無視しうる条件であることがわかる。したがって本実験では、実験の容易さを考慮して、管径10 mm, ガス導入管高さを 10 mm とし、Ar 流量を 1600cc/min とし、以後の実験をおこなった。

脱窒反応あるいは脱炭反応と脱窒反応とをあわせておこなわせる場合に、脱炭速度をどのような条件で変える

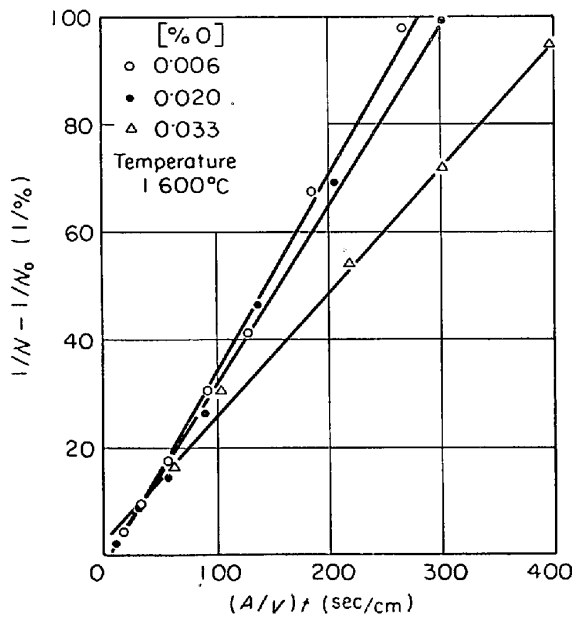


Fig. 5-a. Relation between $(1/N - 1/N_0)$ and $(A/V)t$ during nitrogen desorption of liquid iron containing various amount of oxygen.

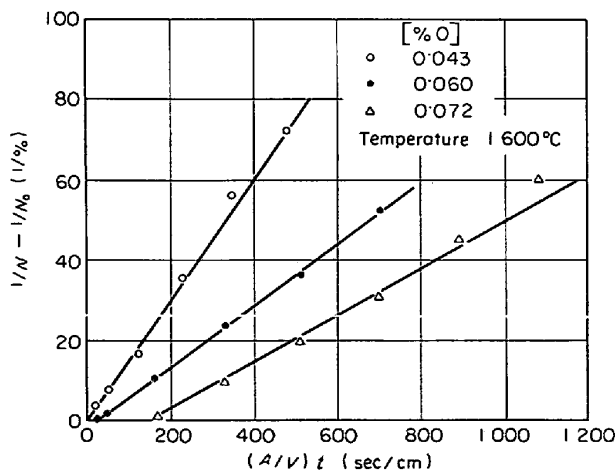


Fig. 5-b. Relation between $(1/N - 1/N_0)$ and $(A/V)t$ during nitrogen desorption of liquid iron containing various amount of oxygen.

かということが問題であるが、本実験の目的が脱窒反応の機構の解明にあるので、脱窒反応でガス側の抵抗が無視できる条件、すなわちガス導入管径を 10 mm にし、ガス導入管高さを 10 mm にして吹きつけガス流量を 1600 cc/min にした。脱炭速度は吹きつけガスの O_2 分圧を変えて調整した。

3.2 溶鉄の脱窒反応におよぼす酸素濃度および温度の影響

従来、吸窒速度あるいは脱窒速度に関する研究において、溶鉄中の酸素がそれらの速度に著しい影響をおよぼすことが報告されている。そこで本実験においてもまずその影響について調べた。

Fig. 5-a および 5-b に酸素濃度を变化させた場合の $(1/[N]_0 - 1/[N])$ と $(A/V)t$ の関係を示す。このように酸素濃度に関係なく脱窒反応に対しては、2次反応の速度式が適用できることがわかる。この結果から求めた速度定数と酸素濃度の関係を Fig. 6 に示す。0.02 [%O] 以上で速度定数は著しく低下するが、0.01 [%O] 以下ではその変化は少なく、ほぼ一定値を示す。図中に他の研究者らの値を示したが、ほぼ同様の挙動を示し、また速度定数の絶対値も他の研究者らの値とかなり一致していることがわかる。

つぎに酸素濃度を0.006~0.011%の範囲でほぼ一定に保つた場合の速度定数におよぼす温度の影響を調べた。温度を 1560~1700°C の範囲で変化させ、 $(1/[N] - 1/[N]_0)$ と $(A/V)t$ の関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。そしてこの図から得られた速度定数と $1/T$ との関係を Fig. 8 に示す。速度定数と $1/T$ との間に

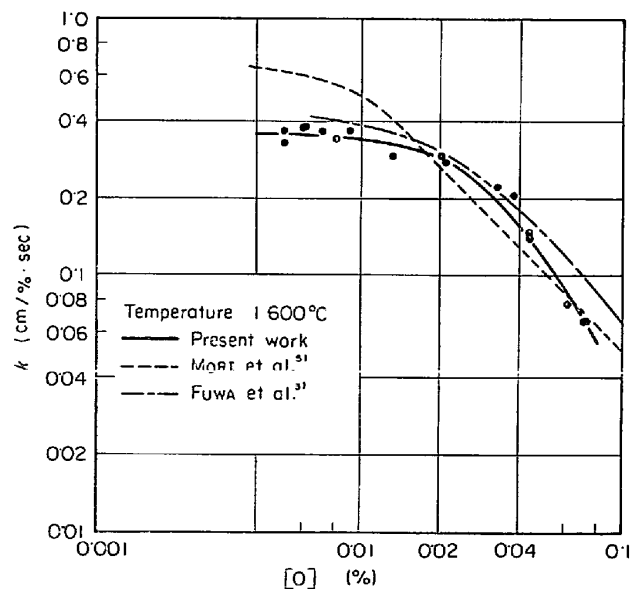


Fig. 6. Dependence of the rate constant of nitrogen desorption on oxygen content in liquid iron.

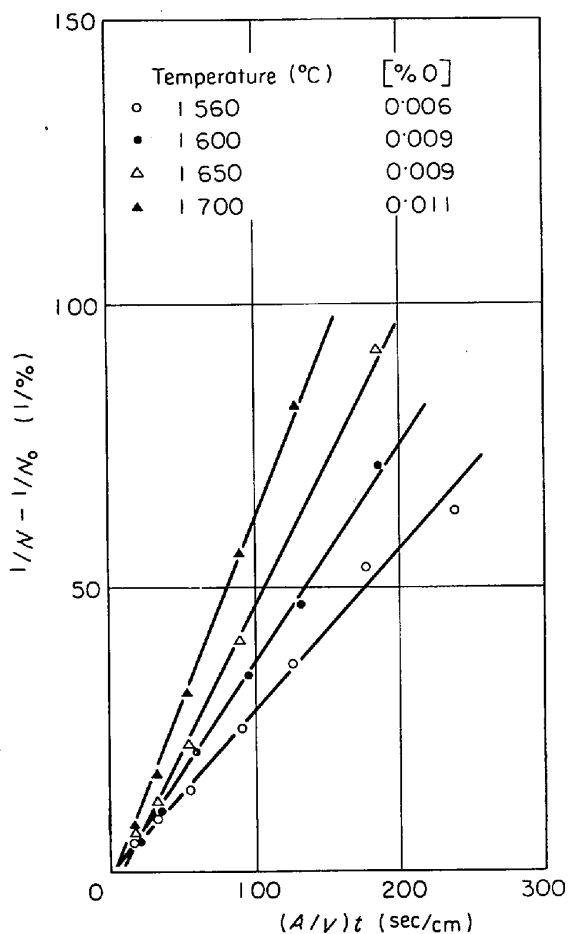


Fig. 7. Effect of temperature on the relation between $(1/N-1/N_0)$ and $(A/V)t$.

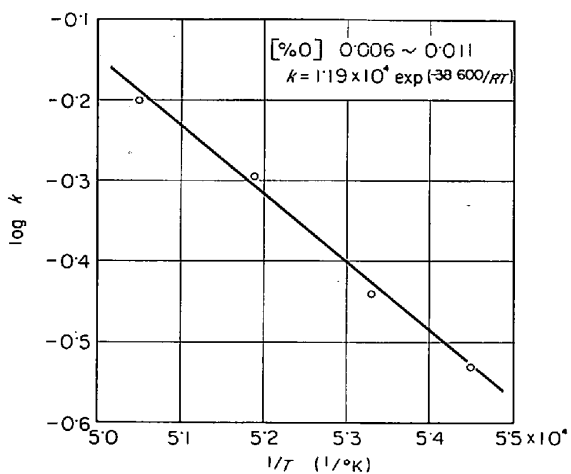


Fig. 8. Effect of temperature on the rate constant of nitrogen desorption.

Arrhenius の関係が成立するとみなすことができ(3)式の関係が得られる。

$$k = 1.19 \times 10^4 \exp(-38600/RT) \dots\dots\dots (3)$$

[%O] : 0.006~0.011

すなわち活性化エネルギーとして約 39 kcal/mol が得ら

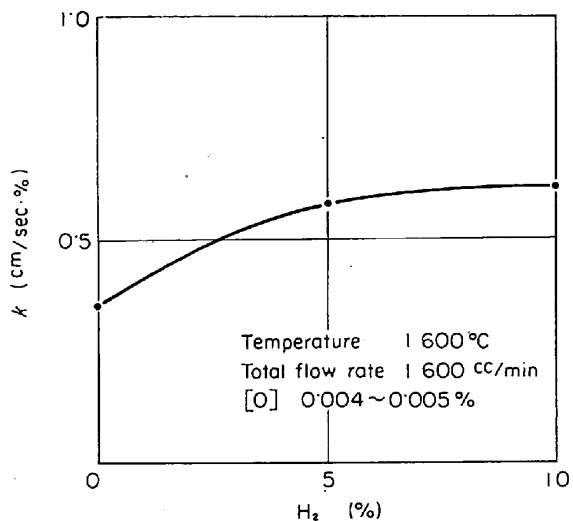


Fig. 9. Effect of hydrogen mixed with argon on the rate constant of nitrogen desorption.

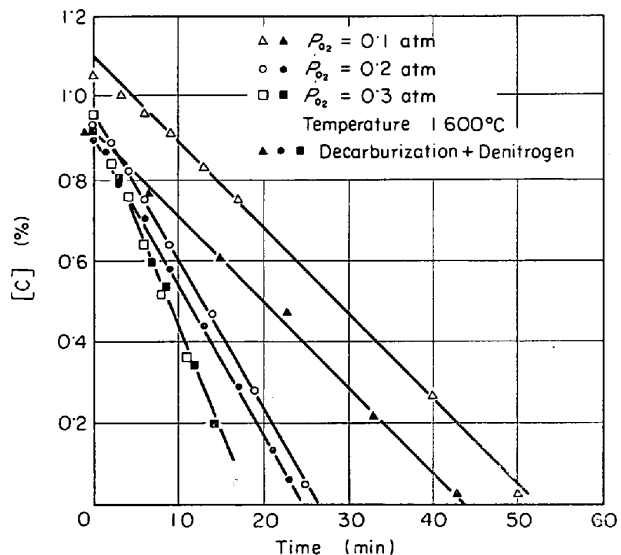


Fig. 10. Change of carbon content during decarburization reaction in liquid steel.

れた。この値は盛ら⁶⁾の 0.005[%O]における値 36 kcal/mol, 森ら⁵⁾の 0.004~0.006[%O]における値 32 kcal/mol と比較的によく一致している。

3.3 溶鉄の脱窒速度におよぼす水素の影響

Ar+H₂ の総流量を 1600cc/min として脱窒反応をおこなわせ、脱窒速度におよぼす水素の影響を調べた。この場合も脱窒反応は 2 次反応の速度式で解析できる。実験前後の溶鉄中の酸素量は 0.0041~0.0044% の範囲でほとんど変化していない。速度定数とガス中の H₂ 量との関係を Fig. 9 に示す。このように Ar 中に微量の H₂ を混合して脱窒反応をおこなわせると脱窒速度が促進されるが、H₂ 量をさらに多くしてもその影響はほとんどあらわれなくなることがわかる。

3.4 脱炭反応に関する実験結果

本研究は脱炭反応の機構の解明が目的であり、脱炭反応そのものについては詳細な実験をおこなっていないが、脱炭反応との関連性を検討するために必要と考えられる範囲で検討をおこなった。

Ar+O₂ 混合ガス 1600cc/min で脱炭反応をおこなった結果の一例を Fig. 10 に示す。これよりあきらかなように溶鋼中の炭素はいずれの場合にも時間とともに直線的に減少することがわかる。酸素分圧が 0.1atm の場合の脱炭反応の進行状況は、炭素が約 0.1% 付近で fume の発生が認められる。その後酸化膜が湯面中心からあらわれ、しばらくすると CO のボイリングがおこる。酸素分圧がさらに高い場合にも、fume は 0.1[%C] 付近で同様に発生するが、fume が発生してから CO ボイリングが生ずるまでの時間は酸素分圧の増大とともに短くなり、酸素分圧が 0.3atm の場合には、fume の発生後わずかの時間で CO ボイリングがおこる。図中に炭素と窒素を所定量含む溶鋼に Ar+O₂ 混合ガスを吹き付け、脱炭反応と脱窒反応を同時におこなった場合の結果もあわせて示す。この場合も時間とともに炭素濃度は直線的に減少する。しかも脱炭反応のみをおこなった場合とほぼ同じ速度で脱炭反応が進行している。このことから脱炭反応は脱窒反応と独立して進行しているものと考えられる。

つぎに脱炭速度におよぼす酸素分圧の影響を Fig. 12 に示す。脱炭速度は酸素分圧にほぼ比例して上昇している。

Fig. 13 に脱炭速度におよぼす温度の影響を示す。脱

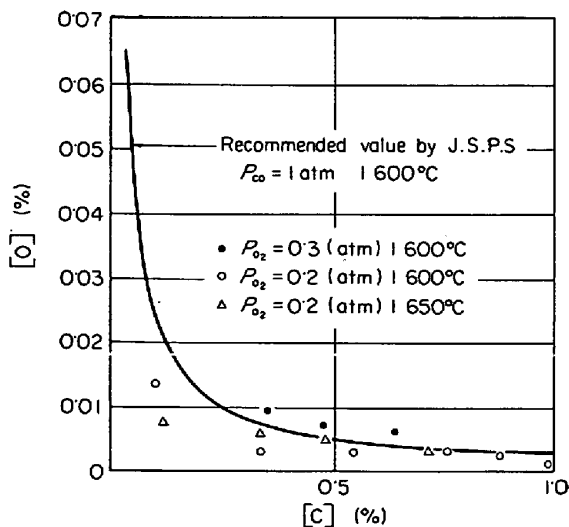


Fig. 11. Relation between oxygen content and carbon content in liquid iron during decarburizing reaction.

炭反応の温度依存性はきわめて小さいので、その活性化エネルギーを求めることは困難であるが、Fig. 13 の結果から脱炭反応の活性化エネルギーを算出すると、約 4 kcal/mol となる。脱炭反応の活性化エネルギーは従来多くの研究者らによつて測定されているが^{21)~23)}、一部を除いて数 kcal/mol と報告されている。したがつて本実験結果は従来の値とそう矛盾していないことがわかる。

3.5 脱窒反応におよぼす脱炭反応の影響

本実験において Ar-O₂ 混合ガスをもちいて、酸素分圧を変化させて、脱炭反応と同時に脱窒反応をおこなった場合の脱窒速度の検討結果を Fig. 14 に示す。このように脱窒速度は 2 次反応の速度式からはずれる。しかも時間の経過とともにそのずれは大きくなっている。Fig. 14 からわかるように、P_{O2} (したがつて脱炭速度) の影響については、短時間側ではあまり明りょうではないが P_{O2} が 0.3 atm の場合に反応時間の経過とともに

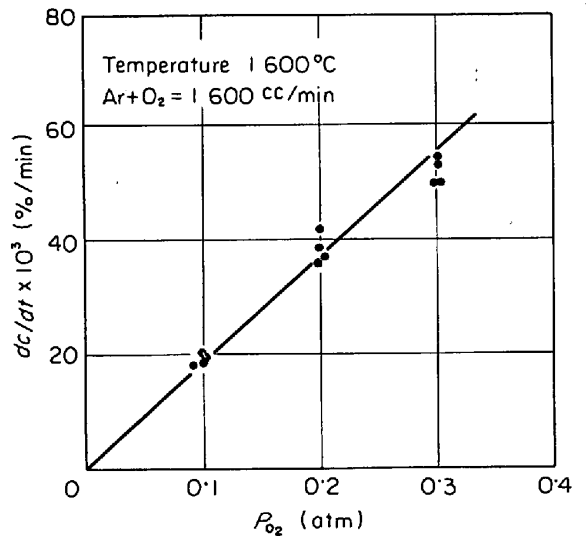


Fig. 12. Relation between reaction rate and partial pressure of oxygen mixed with argon.

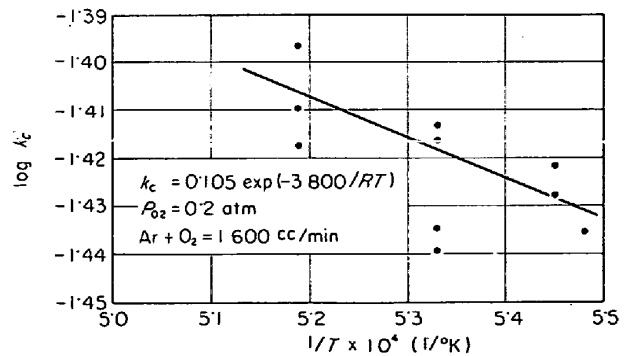


Fig. 13. Effect of temperature on decarburization rate of liquid steel.

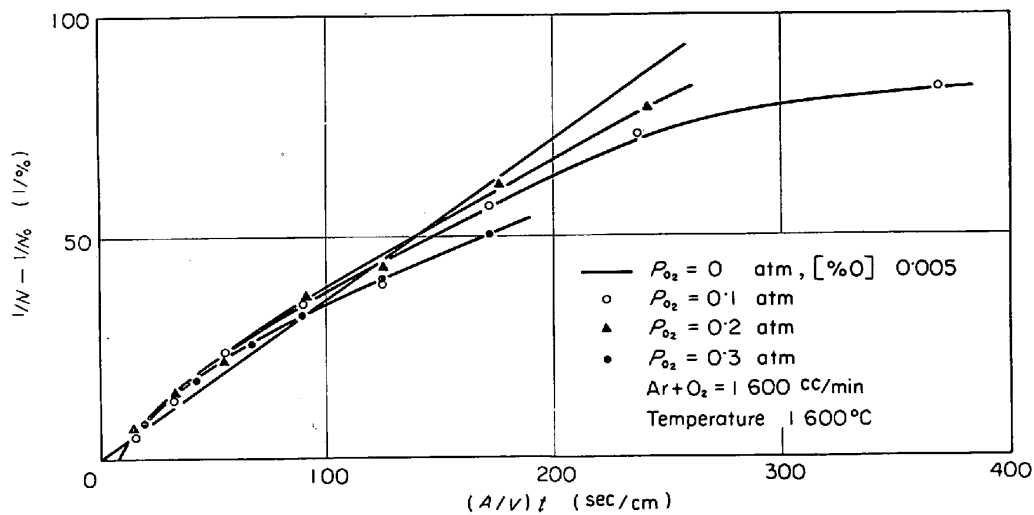


Fig. 14. Relation between $(1/N-1/N_0)$ and $(A/V)t$ during the nitrogen desorption of liquid steel by argon and oxygen mixed gas with various oxygen partial pressure.

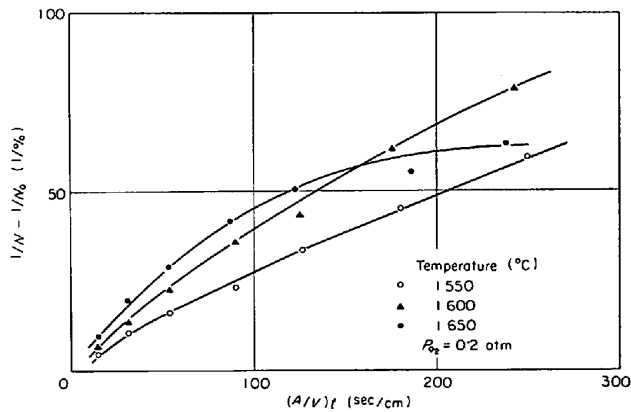


Fig. 15. Relation between $(1/N-1/N_0)$ and $(A/V)t$ during nitrogen desorption of liquid steel by argon and oxygen mixed gas at various temperature.

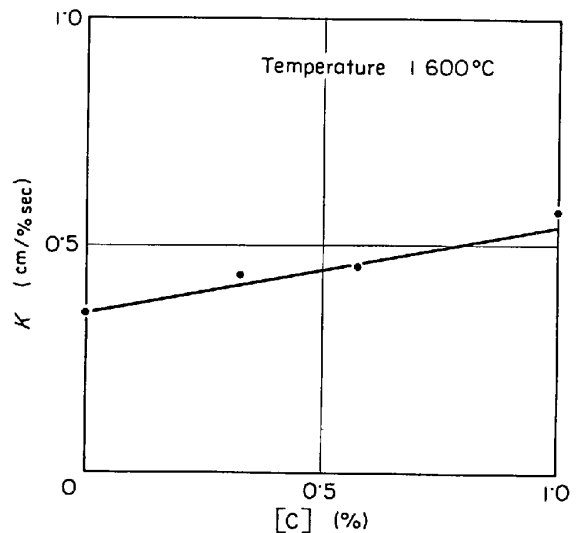


Fig. 16. Effect of carbon content on the rate constant of nitrogen desorption in liquid steel.

P_{O_2} が 0.1 および 0.2atm の場合にくらべて、やや脱窒速度がおそくなる傾向がうかがえる。

つぎに P_{O_2} を 0.2atm に一定に保ち、温度を変えた場合の結果を Fig. 15 に示す。この場合も脱窒反応は温度には無関係にいずれも 2 次反応の速度式からはずれるが、1 650°C の場合のずれは他の場合に比較して大きい。

3.6 脱窒速度におよぼす炭素の影響

脱炭速度と脱窒速度との関係を解析する上で問題となる脱窒速度におよぼす溶鉄中の炭素の影響について検討をおこなった。この場合も脱窒反応は 2 次反応の速度式によく一致し、Fig. 16 に示したように、脱窒反応の速度定数は [C] 量の増加とともに大きくなることがわかる。

4. 考 察

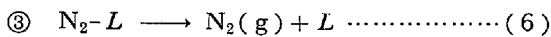
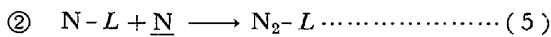
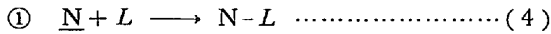
4.1 溶鉄の脱窒反応機構について

溶鉄の脱窒反応について、R. D. PEHLKE ら¹⁾は $P_N = 0.6 \sim 1$ atm で実験をおこない、脱窒反応は 1 次反応の速度式にしたがうと報告している。一方、森²⁾、不破³⁾、盛ら⁴⁾は Ar ($P_{N_2} = 0$) を溶鉄に吹きつけて脱窒反応をおこなわせた結果、いずれも 2 次反応の速度式にあてはまると報告している。

このような実験結果の相違について、森らは P_{N_2} の相違によつて溶鉄面上の窒素分子あるいは原子の吸着の状態がかなり異なるのではないかと考えて、J. J. SCHÖ-

LTEN ら²⁹⁾が 300°C で固体鉄の窒素吸着と脱離とについておこなった実験の解析結果を引用して説明している。つまり窒素による表面被覆率が大きく、すなわち P_{N_2} が大きい場合には mobile adsorption を仮定した計算結果に実験結果が近いことにより、たとえば $Fe \overset{N=N}{\parallel} Fe$ のような形で、また被覆率が小さく、すなわち P_{N_2} が小さい場合には immobile adsorption を仮定した計算結果に近いことにより、たとえば $Fe \equiv N$ のような形で吸着されると考えられている。

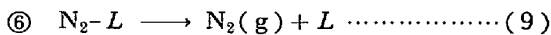
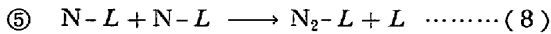
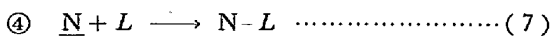
そこで森らは $P_{N_2} = 0$ の場合には、2つの窒素原子が結合して窒素分子になる場合、1つの窒素原子が $Fe \equiv N$ のように強く吸着しておれば、もう1つの窒素原子はかなり弱く吸着したもののほうがエネルギー的に反応しやすいと考え、脱窒反応はつぎのような各素過程でおこなわれるものと考えている。ただし弱吸着の窒素原子と溶解窒素原子は区別せず N で表わしている。



ここで L は吸着点、 $N-L$ は吸着点と強く結合した窒素原子を示す。そしてこれらについて速度式を導入し、彼らの実験結果と比較して脱窒反応の律速段階としては溶鉄表面における反応過程か、あるいは生成した窒素分子が脱離する過程のいずれかであると結論している。

森らは以上のように2つの窒素原子が結合して窒素分子になる場合、1つの窒素原子が強く結合しておれば、もう1つの窒素原子はかなり弱く吸着したもののほうがエネルギー的に反応しやすいと考えて、実験結果を解析している。つまり1座吸着の考え方に近い。

本解析においては溶鉄表面に吸着した窒素原子が窒素分子を生成する場合、吸着した窒素原子は同じものであると考え、2個の吸着窒素原子が反応して N_2 になると仮定し、いわゆる2座吸着の考え方をういて解析をすすめる。したがってこの場合の素過程はつぎのように考えられる。



ここでいずれか1つの過程が律速段階であるときには、その他の過程は平衡状態にあると考える。濃度はすべて表面濃度 Γ で表わし、溶鉄単位表面積および単位体積について考えればつぎのような3つの場合の速度式を得る。

(i) N の吸着すなわち④の反応が律速の場合、脱窒速度は

$$-d[N]/dt = k_1[N]\Gamma_L - k_1'\Gamma_{N-L} \dots\dots\dots (10)$$

⑤および⑥が平衡であるから、

$$\Gamma_{N-L} = k_2'/k_2\Gamma_{N-L}\Gamma_L = K_2\Gamma_{N-L}\Gamma_L \dots\dots (11)$$

$$(K_2 \equiv k_2'/k_2)$$

$$\Gamma_{N_2-L} = k_3'/k_3P_{N_2}\Gamma_L = K_3P_{N_2}\Gamma_L \dots\dots\dots (12)$$

$$(K_3 \equiv k_3'/k_3)$$

(11)および(12)式を(10)式に代入すると、

$$-d[N]/dt = \Gamma_L(k_1[N] - k_1'\sqrt{K_2K_3P_{N_2}})$$

$$= \Gamma_L(k[N] - k'\sqrt{P_{N_2}}) \dots\dots\dots (13)$$

$$(k \equiv k_1, k' = \sqrt{K_2K_3})$$

ここで $\Gamma_L = \Gamma_t - \Gamma_{O-L} - \Gamma_{N-L} - \Gamma_{N_2-L}$ とおくことができ、これに(11)および(12)式を代入し、さらに

$$\Gamma_{O-L} = \Gamma_L K_0 [O]$$

とすれば、

$$\Gamma_L = \Gamma_t / \{1 + K_0 [O] + \sqrt{K_2K_3P_{N_2} + K_3P_{N_2}}\} \dots\dots\dots (14)$$

となる。したがって、

$$-d[N]/dt = \{ \Gamma_t / \{ (1 + K_0 [O] + \sqrt{K_2K_3P_{N_2} + K_3P_{N_2}}) \} \} (k[N] - k'\sqrt{P_{N_2}}) \dots\dots\dots (15)$$

ここで $P_{N_2} = 0$ とすれば、

$$-d[N]dt = \{ \Gamma_t / (1 + K_0 [O]) \} k[N] \dots\dots\dots (16)$$

となる。

(ii) N_2 への結合、すなわち⑤の反応が律速する場合、脱窒速度は、

$$-d[N]/dt = k_2\Gamma_{N-L}^2 - k_2'\Gamma_{N_2-L}\Gamma_L \dots\dots\dots (17)$$

④および⑥が平衡であることにより、

$$\Gamma_{N-L} = k_1/k_1' [N]\Gamma_L = K_1[N]\Gamma_L \dots\dots\dots (18)$$

$$(K_1 \equiv k_1/k_1')$$

$$\Gamma_{N_2-L} = K_3P_{N_2}\Gamma_L$$

(18)および(12)式を(17)式に代入する。

$$-d[N]/dt = \Gamma_L^2 \{ k_2K_1^2[N]^2 - k_2'K_3P_{N_2} \} \dots (19)$$

ここで $\Gamma_L = \Gamma_t - \Gamma_{O-L} - \Gamma_{N-L} - \Gamma_{N_2-L}$ に(18)および(12)式を代入すると、

$$\Gamma_L = \Gamma_t / (1 + K_0 [O] + K_1[N] + K_3P_{N_2}) \dots\dots (20)$$

(20)式を(19)式に代入すると、

$$-d[N]/dt = \Gamma_t^2 / (1 + K_0 [O] + K_1[N] + K_3P_{N_2})^2 \{ k_2K_1^2[N]^2 - k_2'K_3P_{N_2} \} \dots (21)$$

ここで $P_{N_2} = 0$ とすれば、

$$-d[N]/dt = \Gamma_t^2 / (1 + K_0 [O] + K_1[N])^2 (k_2K_1^2[N]^2) \dots\dots\dots (22)$$

さらに $1 + K_0 [O] \gg K_1 [N]$ とすれば、

$$-d[N]/dt = \{ \Gamma_t / (1 + K_0 [O]) \}^2 (k_2K_1^2[N]^2) \dots (23)$$

となる。

(iii) N_2 の脱離、すなわち⑥の反応が律速の場合、脱窒速度は、

$$-d[N]/dt = k_3 \Gamma_{N_2-L} - k_3' P_{N_2} \Gamma_L \dots\dots\dots (24)$$

④および⑤が平衡にあることにより、

$$\Gamma_{N-L} = K_1 [N] \Gamma_L$$

$$\Gamma_{N-L}^2 = K_2 \Gamma_{N_2-L} \Gamma_L$$

(18)および(11)式を(24)式に代入すると、

$$-d[N]/dt = \Gamma_L (k_3 K_1^2 / K_2 [N]^2 - k_3' P_{N_2}) \\ = \Gamma_L (k [N]^2 - k' P_{N_2}) \dots\dots\dots (25)$$

$$(k \equiv k_3 K_1^2 / K_2, k' \equiv k_3')$$

ここで $\Gamma_L = \Gamma_i - \Gamma_{O-L} - \Gamma_{N-L} - \Gamma_{N_2-L}$ に(11), (18)式を代入すると、

$$\Gamma_L = \Gamma_i / (1 + K_0 [O] + K_1 [N] + K_1^2 / K_2 [N]^2) \dots (26)$$

(26)式を(25)式に代入すると、

$$-d[N]/dt = \Gamma_i / (1 + K_0 [O] + K_1 [N] + K_1^2 / K_2 [N]^2) (k [N]^2 - k' P_{N_2}) \dots\dots\dots (27)$$

ここで $P_{N_2} = 0$ とすると、

$$-d[N]/dt = \{ \Gamma_i / (1 + K_0 [O] + K_1 [N] + K_1^2 / K_2 [N]^2) \} k [N]^2 \dots\dots\dots (28)$$

$1 + K_0 [O] \gg K_1 [N] + K_1^2 / K_2 [N]^2$ とすると、

$$-d[N]/dt = \{ \Gamma_i / (1 + K_0 [O]) \} k [N]^2 \dots\dots (29)$$

となる。

以上のように2座吸着を考慮して、④、⑤および⑥の各素過程が律速段階と考えられる場合の反応式を導入した。Ar を吹きつけて脱窒反応をおこなわせた場合、その反応は不破³⁰⁾、森⁵⁾、盛ら⁶⁾の結果および本実験結果はともに2次反応の速度式にしたがう。2座吸着の考えにしたがって得られた吸着律速式(16)式は1次式である。したがって吸着律速ということは考えられない。一方N₂の結合、N₂の脱離が律速する場合には(23)および(29)式で示されるように脱窒反応は2次反応の速度式にしたがう。したがってN₂の結合、N₂の脱離のいずれかが律速段階になると考えられる。

森らの結果によれば、速度定数は約0.01[%O]以上ではほぼ酸素濃度に逆比例し、不破らの結果によれば、速度定数は0.03~0.1[%O]で酸素濃度の1.5乗に逆比例する。本実験結果では0.03~0.075[%O]で不破らの結果よりさらに酸素の影響は大きく、速度定数は酸素濃度のほぼ2乗に逆比例する。

2座吸着を仮定してN₂の結合が律速すると考えた場合、(23)式において酸素濃度が高い場合には $K_0 [O] \gg 1$ と考えられるので、速度定数は酸素濃度の2乗に逆比例する。一方、N₂の脱離が律速する場合、(29)式において同様に考えると速度定数は酸素濃度に逆比例する。

したがって本実験結果から考えると、高酸素濃度では吸着した窒素原子2個が結合してN₂になる反応が脱窒反応の律速段階になると推論される。

4.2 脱炭反応に関する考察

脱炭反応の速度論的研究は実験室的規模における比較的O₂供給量の少ない場合から、実際の転炉、電弧炉、平炉におけるO₂供給量の多い場合にいたるまで多くの研究がある。本研究は脱窒反応の機構の解明が目的であり、したがって脱炭反応そのものについては詳細な実験をおこなっていないが、脱窒反応との関連性を検討するために実験結果について簡単に考察をおこなう。ただし本研究では溶鉄中の炭素が0.2~0.3%以上の比較的高炭素領域での脱炭反応にかぎって考察をすすめる。

ガス境界膜内のO₂の拡散が律速する場合には、静止境界層中での定常拡散式から、脱炭速度は $\log(1 + P_{O_2})$ に比例し、一方溶鋼表面に吸着したO₂が活性なO₂をへて解離する段階が律速段階となる反応律速の場合には、脱炭速度は P_{O_2} に比例する。

Fig. 17に脱炭速度と $\log(1 + P_{O_2})$ の関係を示す。Fig. 12に示した脱炭速度と P_{O_2} の関係およびFig. 17の結果の比較からは、本実験条件での脱炭反応の律速段階をいずれとも明確に判断することはできない。

森山ら³⁰⁾³¹⁾は脱炭反応について化学反応とガス境界膜内拡散の両者を考慮に入れた速度式を導入している。本実験結果に森山らの解析方法を適用し、総括反応抵抗に対する化学反応抵抗の比率を計算すると0.7となり、本実験結果はガス境界膜内拡散律速よりもむしろ化学反応律速に近いという結果になる。

つぎに活性化エネルギーに関しては、通常、ガスの拡散の活性化エネルギーは数kcal/mol程度であることを考えると、本実験結果の活性化エネルギー約4kcal/molはほぼそれに近い。

以上脱炭反応について簡単に考察したが、本実験結果からだけでは脱炭反応の律速段階について明確な結論を下すことはできない。すなわち化学反応律速あるいはガ

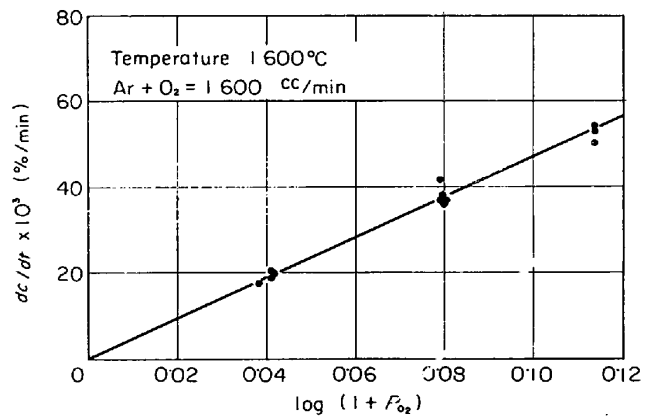


Fig. 17. Relation between decarburization rate and oxygen partial pressure.

ス境膜内拡散律速のいずれとも断定できず、むしろ混合律速である可能性がある。

4.3 溶鋼の脱窒反応に関する考察

脱窒反応におよぼす合金元素の影響については、不破らりが多く合金元素について研究をおこなっている。不破らの結果によると [C], [Si] のような元素はともに比較的濃度範囲で見かけの脱窒速度定数を大きくするが、ある濃度以上ではほぼ一定の値になる。これまでの研究によれば、[C], [Si] ともに表面張力におよぼす影響は小さく、表面活性元素とは考えられない³²⁾³³⁾したがってこれらの元素は脱酸元素として作用し、溶鉄中の酸素量を下げることによって脱窒速度に間接的に影響をおよぼすものと推測している。

さらに不破らは溶鉄の脱窒速度は界面に吸着された窒素が化学反応により窒素分子を生成し、生成物が脱着する過程が律速段階であると仮定し、実験で得られた速度定数と [O] との関係式をつぎのように求めている。

$$K_2' = 0.9743 f_{N_2} \left(\frac{1}{1 + 28.40[\%O]} \right)^2 \dots\dots\dots (30)$$

そして(30)式で Fe-O-X 系の場合には、

$$\log K_2' + 2 \log (1 + 28.4[\%O]) - 2 \log f_{N_2} \\ = \log 0.9743 + 2e_X^N [\%X] \dots\dots\dots (31)$$

の関係が成立し、[C] と [Si] の高濃度範囲を除けばこの式が満足される。しかし高濃度範囲では K_2' は一定の値になる。これより不破らは脱窒反応はこれらの共存元素の高濃度の範囲では律速段階が反応界面への [N] の移動律速に変わると推測している。

(1)式に示した脱窒速度式は正確には活量をもちいて表現される。すなわち [C] のように [N] の活量を増大する元素が共存する場合の脱窒速度は純鉄の場合のそれにくらべてほぼ $(f_N^C)^2$ 倍はやくなる。すなわち Fe-C 系の速度定数と純鉄の速度定数の比は $(f_N^C)^2$ になるはずである。そこで本実験結果についてその値を計算した結果を Fig. 18 に示す。図中の2本の曲線は H. SCHENCK³⁵⁾、前川ら³⁷⁾の相互作用助係数を用いて計算した $(f_N^C)^2$ の値である。この図からわかるように、本実験結果の $(f_N^C)^2$ の値は平衡実験から求められた $(f_N^C)^2$ の値より多少低い傾向としては比較的良好一致している。

従来の吸窒反応の研究において³⁸⁾³⁹⁾、さらに前述の不破らの報告にもあるように、溶鋼中に酸素の活量を低下させる元素が存在する場合には、低濃度の添加でその速度をはやめることが知られている。本実験では [C] が 0.4~1.0% の範囲しか実験していないが、この範囲では脱窒速度の増大はほぼ溶鋼中の [C] が [N] の活量を増加させることに起因しているものと推察される。

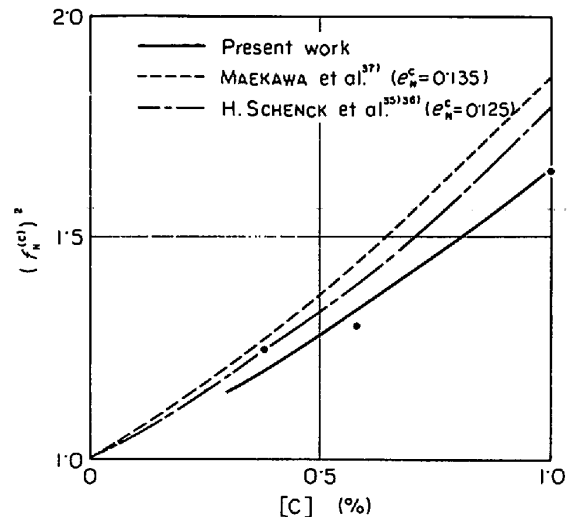


Fig. 18. Relation between the activity coefficient, f_N^C and carbon content.

つぎに脱窒速度におよぼす脱炭反応の影響について考察する。

脱炭反応と脱窒反応を同時におこなわせた場合には、溶鋼中の炭素濃度が減少するのにもなつて活量係数 f_N^C も連続的に減少していくので、[N] の活量に対する [C] の影響のみを考慮しても脱窒速度は反応時間の経過とともに減少することになり、2次反応の速度式から当然はずれることになる。しかも f_N^C は連続的に変化するので脱窒速度式を解析的に積分することは不可能である。

そこで脱炭反応と同時に脱窒反応をおこなわせた場合の脱窒速度の変化を [C] の減少にもなう [N] の活量の変化のみに基因するものかどうかを調べるために、つぎのような解析をおこなつた。すなわち溶鋼中の [C] の時間的推移として実測結果をもちいて各反応時間での f_N^C を計算し、その値を脱窒速度式に代入し、さらに脱窒速度定数として純溶鉄 ([O]=0.005%) での実測値をもちいて、Runge Kutta法による数値積分によつて [N] の経時変化を計算した。その結果を実測結果と比較して Fig. 19 に示す。さらにこの結果から $(1/[N] - 1/[N]_0)$ と $(A/V)t$ との関係性を求めた結果を Fig. 20 に示す。

Fig. 19 あるいは Fig. 20 に示した数値計算結果において、 P_{O_2} が小さく、したがつて脱炭速度がおそい方が脱窒速度がはやくなつていのは、同じ反応時間における炭素濃度は脱炭速度のおそいものほど当然高く、したがつてそのときの f_N^C が大きいことに基因するものである。実測結果の脱窒速度はこのように f_N^C の変化のみを考慮して計算した結果にくらべてかなり小さくなつてい。しかもその相違は反応時間の経過とともに大きくなる傾向が認められる。Fig. 20 に示した各実測曲

線の勾配は $k(f_N^C)^2$ の値を示していると考えられる。したがって[C]を含む溶鋼に Ar+O₂ 混合ガスを吹きつけて脱炭反応と同時に脱窒反応をおこなわせた場合の脱

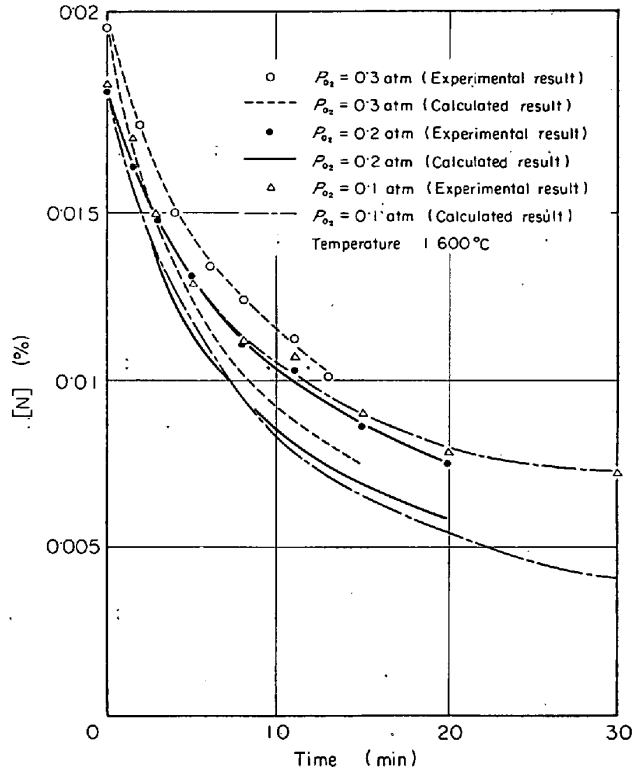


Fig. 19. Comparison of the experimental and the calculated results of the nitrogen desorption rate of liquid steel by argon and oxygen mixed gas.

窒速度の低下は速度定数 k 自体の変化に起因すると考えられる。しかも現象的には速度定数の減少は、[C]が共存することにより[N]の活量が増加すること（すなわち $f_N^C > 1$ になること）にもとづく脱窒速度の増加を上まわるものであり、また脱炭が進行して炭素量が減少するのにもなつてその減少割合が大きくなる。本実験範囲では、この速度定数 k 自体の変化に対する P_{O_2} の影響を明確に求めることはできなかった。この問題に関してはさらに検討が必要である。

前述したように、溶鉄中の酸素濃度が増加すると速度定数は減少することが認められている。これは酸素濃度の増加にともなつて溶鉄表面での吸着酸素が増加し、それが脱窒反応をおそくするためである。この2つの事実をあわせて考えると、溶鋼に酸化性ガスを吹きつけた場合に溶鋼表面に吸着した酸素は急速に[C]と反応するとしてもやはり脱窒反応に影響をおよぼすことが示唆される。さらに脱炭反応が進み炭素量が減少するにともなつて、この吸着酸素の作用がより顕著にあらわれることは容易に推察しうる。

転炉においては大きめに区別して3つの精錬時期に対応して脱窒挙動が異なることが報告されているが¹⁶⁾、その場合に脱炭がもつともさかんに進行する時期では脱窒反応が停滞することが指摘されている。通常この時期の脱炭反応は主として O₂ ガスと直接接触する溶鋼表面近傍で進行し、鋼浴内部では脱炭にともなう CO 気泡の発生が少ないことが認められている。すなわち本研究において指摘したように、実際の転炉吹錬においても溶鋼

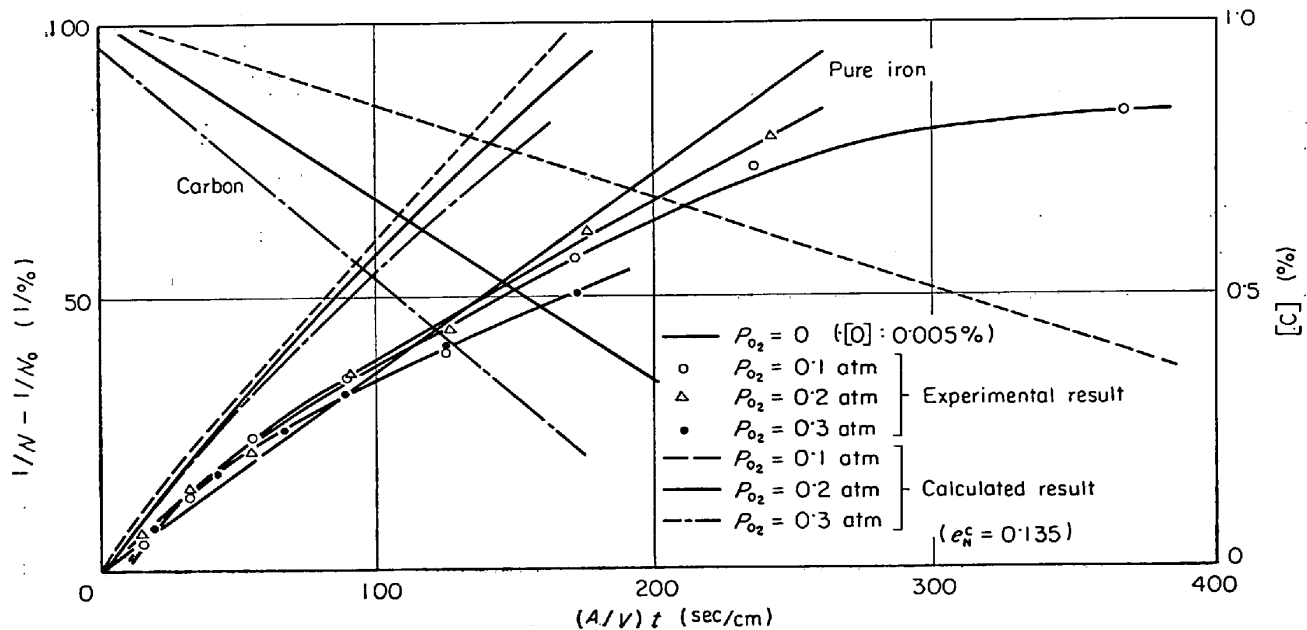


Fig. 20. Comparison of the experimental and the calculated results of the relation between $(1/N - 1/N_0)$ and $(A/V)t$ during nitrogen desorption of liquid steel.

表面での吸着酸素の作用が脱窒反応を阻止する1つの原因となつてゐることが考えられる。したがつて転炉吹錬において脱炭反応にともなつて脱窒反応を促進するためには、 O_2 ガスと直接接触しない鋼浴内部あるいは鋼浴-炉壁界面からのCO気泡発生を促進するような吹錬条件をとることが必要である。

5. 結 言

窒素を含む溶鉄面に Ar を吹きつける方法によつて溶鉄の脱窒反応速度を検討した。さらに Ar 中に H_2 を混合した場合の脱窒速度の変化、および $Ar+O_2$ 混合ガスによつて溶鋼の脱窒反応と同時に脱炭反応をおこなわせた場合の脱窒速度の変化について検討をおこない、つぎのような結果を得た。

(1) 脱窒反応の速度は2次反応の速度式で表わされる。したがつてその反応の律速段階は界面反応であると考えられる。

(2) 脱窒反応の速度は溶鉄の酸素濃度に大きく影響される。すなわちその速度定数は約 $0.03[\%O]$ 以上ではほぼ酸素濃度の2乗に逆比例して減少し、それ以下の酸素濃度ではその変化はしだいに小さくなり、 $0.01[\%O]$ 以下ではほぼ一定値となる。

(3) 酸素濃度が 0.01% 以下の溶鉄での脱窒反応の活性化エネルギーは約 39 kcal/mol である。

(4) 高酸素濃度 ($0.03[\%O]$ 以上) の溶鋼での脱窒反応の律速段階は溶鉄表面に吸着した窒素原子2個が N_2 になる過程であると推論した。

(5) Ar 中に H_2 を混合して脱窒反応をおこなわせると脱窒速度は速くなる。これは溶鉄表面に吸着した酸素の脱窒反応に対する妨害作用を軽減するためと考えられる。

(6) $[C]$ が共存する場合には、溶鉄の脱窒速度は炭素濃度の増加とともによくなる。これは炭素が窒素の活量を上げることによって主として基因する。

(7) $[C] < 1\%$ の領域における脱炭反応の活性化エネルギーとして約 4 kcal/mol が得られた。

(8) $Ar+O_2$ 混合ガスで脱炭反応と脱窒反応を同時におこなわせた場合には、Ar により脱窒反応のみをおこなわせた場合にくらべて脱窒速度は低下する。この脱窒速度の低下は溶鋼に酸化性ガスを吹きつけた場合に溶鋼表面に吸着した酸素は急速に $[C]$ と反応するとともにやはり脱窒反応に影響をおよぼすためと考えられる。

文 献

1) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 277(1963), p. 844

- 2) 瀬川, 中村, 桑原: 鉄と鋼, 54(1968), 10, S 436
- 3) 不破, 萬谷, 篠原: 鉄と鋼, 53(1967), 10, S 328
- 4) 不破, 萬谷, 篠原, 戸崎: 学振19委 8937 (昭和44年5月)
- 5) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 877
- 6) 盛, 姉崎: 学振19委, 8782 (昭和43年7月)
- 7) 新名, 高見: 鉄と鋼, 55(1969), 11, S 473
- 8) K. G. SPEITH and H. BÜCKEN: Stahl u. Eisen, 74(1954), p. 1648
- 9) D. L. McBRIDE: J. Metals, 12(1960), p. 531
- 10) H. VOIGT and G. MAHN: Stahl u. Eisen, 84(1964), p. 1120
- 11) P. BAUMGARTEN, T. KOOTZ, and E. E. HOFMAN: Stahl u. Eisen, 85(1965), p. 1165
- 12) H. vom ENDE and W. D. LIESTMANN: Stahl u. Eisen, 86(1966), p. 1189
- 13) H. IKEGAMI, H. ISHIKAWA, and A. HORIGOME: JISI, 206(1968), p. 345
- 14) 川崎製鉄, 千葉: 第31回製鋼部会資料, (1965.7)
- 15) 住友金属, 和歌山: 第31回製鋼部会資料, (1965.7)
- 16) 富士製鉄, 室蘭: 第43回製鋼部会資料, (1969.7)
- 17) G. MAHN, P. OTTMAR, and H. VOIGT: Stahl u. Eisen, 89(1969), p. 262
- 18) 日本鋼管, 技研: 第43回製鋼部会資料, (1969.7)
- 19) H. P. HAASTERT, E. KÖHLER, F. REGNERI, and E. SCHÜRMANN: Stahl u. Eisen, 89(1969), p. 24
- 20) 森, 提, 川合: 鉄と鋼, 52(1966), p. 507
- 21) 坂上: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1738
- 22) N. N. DROZDOV and S. I. FILIPPOV: Cherna. Met, 5 (1967), p. 11
- 23) 藤井, 荒木: Tetsu-to-Hagané Oversea, 5(1965), p. 290
- 24) 丹羽, 渡辺, 伊藤, 前川, 中川: 学振19委, 4791
- 25) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 26) 片瀬, 郡司, 青木: 鉄と鋼, 53(1967), p. 764
- 27) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 873
- 28) 前川, 中川, 岸田: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1233
- 29) J. J. SHOLTEN, P. ZWIERTERING, J. A. KONVALINKA, and J. H. DEBOER: Trans. Faraday Soc., 55(1959), p. 2166
- 30) 森山, 靉: 金属学会誌, 29(1965), p. 741
- 31) 森山, 靉: 金属学会誌, 29(1965), p. 1165
- 32) P. KOZÁKEVICH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 931
- 33) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 163
- 34) 不破, 萬谷: 学振19委 9036 (昭和45年1月)
- 35) H. SCHENCK, M. FROBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 673
- 36) H. SCHENCK, M. FROBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 533
- 37) 前川, 中川: 鉄と鋼, 45(1959), p. 255
- 38) 長, 井上: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393
- 39) 長, 岡村, 井上: 鉄と鋼, 55(1969), 1176