

論 文

UDC 621.785.3.062.5 : 621.785.538

水素雰囲気による鋼の脱窒に関する研究*

盛 利 貞** · 一瀬 英爾** · 丹羽 康夫***

A Study of the Removal of Nitrogen from Steel in Hydrogen Atmosphere

Toshisada MORI, Eiji ICHISE, and Yasuo NIWA

Synopsis:

A study of the removal of nitrogen from rimmed sheet steel and high carbon piano wire has been performed. The denitrogenizing annealing was carried out at temperatures from 500 to 1 000°C in dry or wet hydrogen atmosphere and also in alternating atmospheres of dry hydrogen and vacuum. The following results were obtained.

The rate of nitrogen removal from rimmed sheet steel containing 0.04 to 0.05% C is increased appreciably with increase in temperature up to about 700 to 720°C, where the gamma phase appears, while it is decreased with further increase in temperature. The rate of nitrogen removal is also increased with an increase in flow rate of hydrogen up to 350cc/min under the present experimental condition, but any more increase in the rate is hardly observed with further increase in the flow rate of hydrogen.

When the flow rate of hydrogen is higher than 350cc/min under the present experimental condition, the rate of nitrogen removal is controlled by the diffusion of nitrogen in steel, and when the flow rate of hydrogen is lower than 100cc/min the rate of nitrogen removal follows the first order rate law, i.e., the logarithm of the ratio of nitrogen content to that of initial nitrogen is proportional to the time of treatment.

The water vapor up to about 20 vol% in hydrogen of 350cc/min has no effect on the rate of nitrogen removal from sheet steel, and the water vapor up to about 2 to 5 vol% in hydrogen of 100cc/min has a slight effect to increase the rate of nitrogen removal while the rate is decreased with further increase in water vapor.

Decarburization is not observed by dry hydrogen atmosphere while by the small addition of water vapor to hydrogen the rate and extent of decarburization are increased appreciably.

Judging from the present experimental results and the previous investigations, it is concluded that 1) if the process of nitrogen removal is performed in hydrogen of high flow rate, the rate of nitrogen removal is controlled by the diffusion of nitrogen in steel while 2) if it is performed in hydrogen of low flow rate the rate of nitrogen removal is controlled by the rate of outgoing transfer of the gases produced by denitrogenizing reaction from the reaction chamber.

It is suggested that the annealing by alternating treatment by hydrogen and vacuum can save the hydrogen consumption and the rapid and homogeneous nitrogen removal throughout the coil may be possible with a relatively small consumption of hydrogen when this technique is applied to the open coil annealing.

(Received Aug. 19, 1971)

1. 緒 言

鋼材に現われる降伏現象、歪時効などの現象は鋼材中に含有される窒素、炭素などの侵入型固溶原子に起因することはよく知られている^{1)~3)}。とくに窒素は実用鋼材中におけるその含有量とフェライト中における溶解度および低温度範囲における拡散速度などとの関係から低温度で窒化物として析出あるいは転位周辺に雰囲気を形成して準析出状態をつくり、降伏現象、時効硬化などの原因となる。したがって鋼材の用途によつては含有され

る窒素量はできる限り少ないことが望ましい。

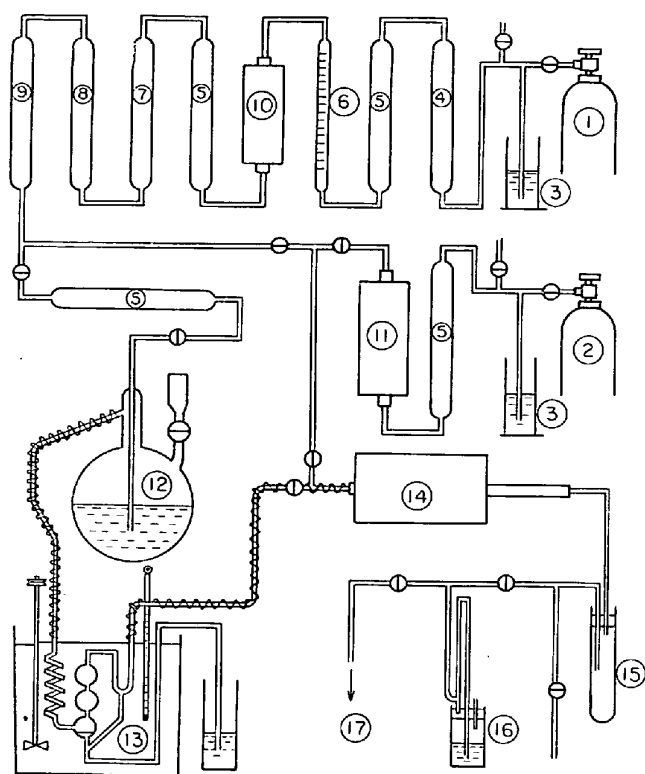
鋼材中の窒素に起因する悪影響の除去方法については、従来いろいろの方法が考案されている。たとえば鋼板をスキンパスすることにより、一時的にストレッチャーストレインの発生を抑制する方法が用いられることもあるが、これは完全な防止法とはいえず、対策としては

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和46年8月19日受付

** 京都大学工学部 工博

*** 日本鋼管(株)



- | | | |
|------------------|--|---------------------|
| ① H ₂ | ⑦ Activated Al ₂ O ₃ | ⑬ Water bath |
| ② Ar | ⑧ Mg(ClO ₄) ₂ | ⑭ Annealing furnace |
| ③ Hg bubbler | ⑨ P ₂ O ₅ | ⑮ Water trap |
| ④ Soda-asbestos | ⑩ Pt-asbestos (350°C) | ⑯ Manometer |
| ⑤ Silica gel | ⑪ Cu-net (550°C) | ⑰ Rotary pump |
| ⑥ Flow meter | ⑫ Water vapor presaturator | |

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for denitrogenizing annealing under various atmosphere.

Al, V, B などの窒化物形成元素を添加して窒素を固定する方法と、鋼中から窒素を除去する方法とが考えられている。しかし窒化物形成元素は概して脱酸力も大なるものが多く、リムド鋼を製造することは困難であり、かつ鋼材は高価になるので、窒化物形成元素の添加による窒素の固定は最良の対策とはいえない。一方、鋼材中の窒素の除去は普通水素を含有するガス中での焼鈍によって行なわれるが、この方法はオープンコイル焼鈍方式⁴⁾の

開発によつて工業的に普及しはじめた。水素による脱窒は、たとえば Low, GENSAMER¹⁾ らは、厚さ約 2.8 mm の低炭素リムド鋼板を 30% 水蒸気を含む湿潤水素中で 720°C に約 10 hr 以上加熱することにより、時効現象が認められなくなる程度まで脱炭、脱窒することを報告しており、また HUDSON²⁾ は窒素添加した低炭素鋼板を乾燥水素あるいは湿潤水素により 700°C 付近で焼鈍することにより脱窒の可能なことを報告している。このような脱窒によつて非時効性の鋼を得るためには、鋼中に固溶した窒素の量を 0.0005~0.0002%⁶⁾⁷⁾ 程度まで低下させねばならない。このように鋼材を脱窒するためには、通常湿潤水素を使用して数 100°C で焼鈍するが、たとえオープンコイル焼鈍法を採用しても、現場では通常 1 工程に数 10 hr を必要としている。

本研究では水素による脱窒の機構を解明するとともに、より迅速に所期の脱窒度に到達するための焼鈍方法を開発することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に装置とガス清浄系の概略を示した。ガス清浄系は水素およびアルゴン中の酸素および水分を除去することを目的としている。水素に水分を添加する場合は、プレサチュレータで 100°C の水蒸気を飽和させたのち、所定の水分を与える温度に保つた恒温槽を通して余分の水分を除いた。焼鈍炉の詳細は Fig. 2 に示した。焼鈍炉は反応管の冷却を迅速にするため左右に移動できるようにした。反応温度は反応管の試料装入位置の外側で測定し、あらかじめ調べた反応管内部との温度差によつて補正した。

2.2 試料

試料は低炭素リムド鋼板 2 種*、ピアノ線材 3 種*の計

* リムド鋼板は日新製鋼株式会社堺工場から、またピアノ線材は株式会社神戸製鋼所より頂戴した。ここに謝意を表す。

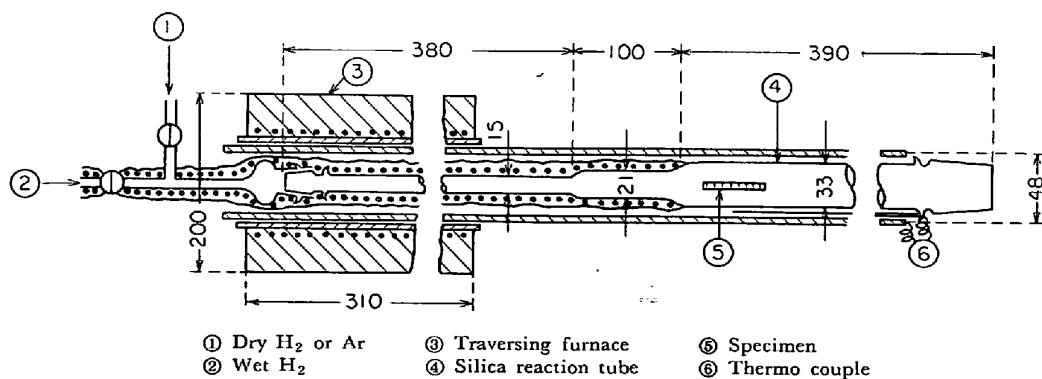


Fig. 2. Details of annealing furnace.

Table 1. Chemical analysis of samples (%).

Sample		C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	Al	O	N
Rimmed steel sheet	I	0.04	0.001	0.31	0.008	—	0.05	0.014	0.025	0.001	0.020	0.0023
〃	II	0.049	tr	0.28	—	—	0.07	0.016	0.022	0.004	0.018	0.0028
Piano wire	I	0.64	0.24	0.54	0.009	0.03	0.10	0.018	0.028	0.011	0.022	
〃	II	0.59	0.22	0.45	0.05	0.05	0.12	0.013	0.021	(sol. 0.005 insol. 0.006 0.002 ~ 0.005)	0.0085	0.0058
〃	III	0.63	0.25	0.48	0.06	0.09	0.08	0.013	0.015		0.0041	0.0082

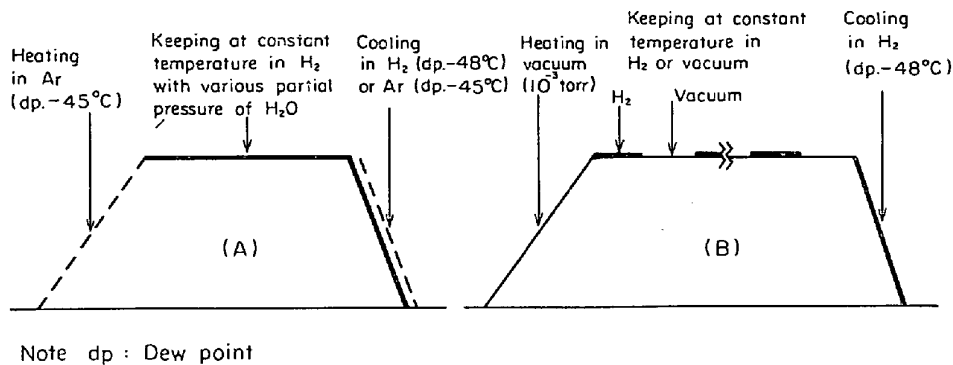


Fig. 3. Programme of denitrogenizing annealing.

5種類でそれらの化学成分を Table 1 に示した。

雰囲気中の水分は露点計によつて測定した。

2.3 焼鈍雰囲気

工業的には焼鈍雰囲気として HNX ガス (N₂ 85%, H₂ 15%), AX ガス (N₂ 25%, H₂ 75%) などが使用されているが、これらのガス中には窒素が含まれており、脱窒に対しては最適とはいえない。本研究においては乾燥純水素を使用した。また湿水素による脱窒、脱炭は乾燥水素による場合よりも効果的であるともいわれているので¹⁾⁵⁾⁸⁾ 湿水素も使用した。さらに雰囲気圧を 10⁻³ mm Hg くらいの減圧にした焼鈍や、乾燥水素雰囲気と減圧雰囲気とを交互に繰り返した雰囲気中での焼鈍も行なつた。これらの焼鈍処理の仕方を Fig. 3 に示した。なおガス清浄系を出た水素の露点は -48°C (5×10⁻³% H₂O)、アルゴンの露点は -45°C (7×10⁻³% H₂O) であつた。

2.4 分析方法

試料中の窒素の分析は酸分解水蒸気蒸留ネスラ比色法によつた。板材分析用の標準試料には関西分析研究会標準試料 GK 17 (0.0036% N) (昭和 38 年調製) および GK 11 (0.0039% N) (昭和 38 年調製) を用い、また線材分析用の標準試料には同じく GK 14 (0.0037% N) (昭和 38 年調製) を用いた。

炭素は迅速自動炭素定量装置クーロマチック C (国際電気(株)製) を用いて分析した。

3. 実験結果

3.1 昇温および冷却途中の脱窒および減圧焼鈍中の脱窒

(1) 本実験における各種焼鈍処理中、所定の焼鈍温度に到達するまでの間および所定の焼鈍温度から冷却する間に起こる脱窒の度合を調べた。その結果を Table 2 に示した。ただしこの実験において所定温度まで昇温するに要した時間は約 20 min および 40 min であるが、冷却に要した時間はすべて 720°C から 300°C までは約 4 min, 300°C から 200°C までは約 3 min, さらに約 30 min で常温となつた。

この結果から本実験条件における上述の昇温および冷却時における脱窒は窒素の分析精度を考慮すれば無視できることがわかつた。

(2) 水素を使用した焼鈍と比較のため真空中で焼鈍を行ない Table 3 の結果を得た。処理温度は後述するようにこの試料の最適脱窒温度である。この結果水素を用いない真空だけの焼鈍による場合は、脱窒は非常に徐々にしか進行しないことがわかつた。

3.2 脱窒に及ぼす温度の影響

500~1 000°C の各温度で、連続乾燥水素気流中での焼

Table 2. Nitrogen removal during the heating and cooling period
(Rimmed sheet steel I, 0.0023%N, 1.2 mm thick).

No	Heat treatment	Nitrogen content after treatment (%)		
		Analyzed	Mean	
22	Heating from room temperature up to 720°C within 20 min followed by air cooling. The whole process is in vacuum.	0.0022 0.0022	0.0022	
23	Heating from room temperature up to 720°C within 20 min and keeping 10 min followed by air cooling. The whole process is in vacuum.	0.0024 0.0022	0.0023	
115	Heating from room temperature up to 720°C within 40 min followed by air cooling. The whole process is in Ar flow. The thickness of sample plates is 1.2, 0.6 and 0.3 mm respectively.	1.2 mm	0.0024 0.0024	0.0024
		0.6 mm	0.0023 0.0024	0.0024
		0.3 mm	0.0022 0.0022	0.0022
25	Heating from room temperature up to 720°C within 20 min in vacuum followed by air cooling in dry hydrogen of 480cc/min.	0.0023 0.0023	0.0023	

Table 3. Nitrogen removal by vacuum annealing
(Rimmed sheet steel I, 0.0023%N)

No	Annealing temperature (°C)	Annealing time (min)	Thickness of sample (mm)	Nitrogen content after treatment (%)		
				Analyzed	Mean	
22	717	0	1.2	0.0022	0.0023	0.0023
23	713	10	〃	0.0023	0.0023	0.0023
24	709	20	〃	0.0018	0.0019	0.0019
73	705	120	〃	0.0018	0.0019	0.0019
119	716	360	〃	0.0022	0.0022	0.0022
120	716	600	〃	0.0020	0.0021	0.0021
119	716	360	0.6	0.0021	0.0021	0.0021
120	716	600	〃	0.0018	0.0018	0.0018
119	716	360	0.3	0.0020	0.0019	0.0020
120	716	600	〃	0.0016	0.0016	0.0016

鈍 (処理 A) 90 min, 乾燥水素気流 5 min, 減圧 5 min の繰り返し (処理 B) 90 min および処理 B 40 min の 3 種類の脱窒焼鈍を行ない, Fig. 4-a, b, c の結果を得た. 図の横軸は熱処理温度, 縦軸は処理後の試料中の窒素含有量である.

図より, 各熱処理とも, 700~720°C の温度範囲で脱窒がもつともよく進行することが明らかである. 処理温度がこの範囲から上下いずれへ変化しても脱窒はいちじろしく遅れる.

これはつぎのように説明することができる. 後述するように鋼の脱窒は主として, とくに水素流量が大なる場合は, 鋼中の窒素の拡散によつて律速される. 0.04% C を含む本実験試料では 720°C を越えると γ -鉄が現われるが, この温度で α -鉄中および γ -鉄中の窒素の拡散定数はそれぞれ $5\sim 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}^{9)10)}$ および $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}^{11)}$ であり, 窒素の拡散速度は α -鉄にくらべて γ -鉄中

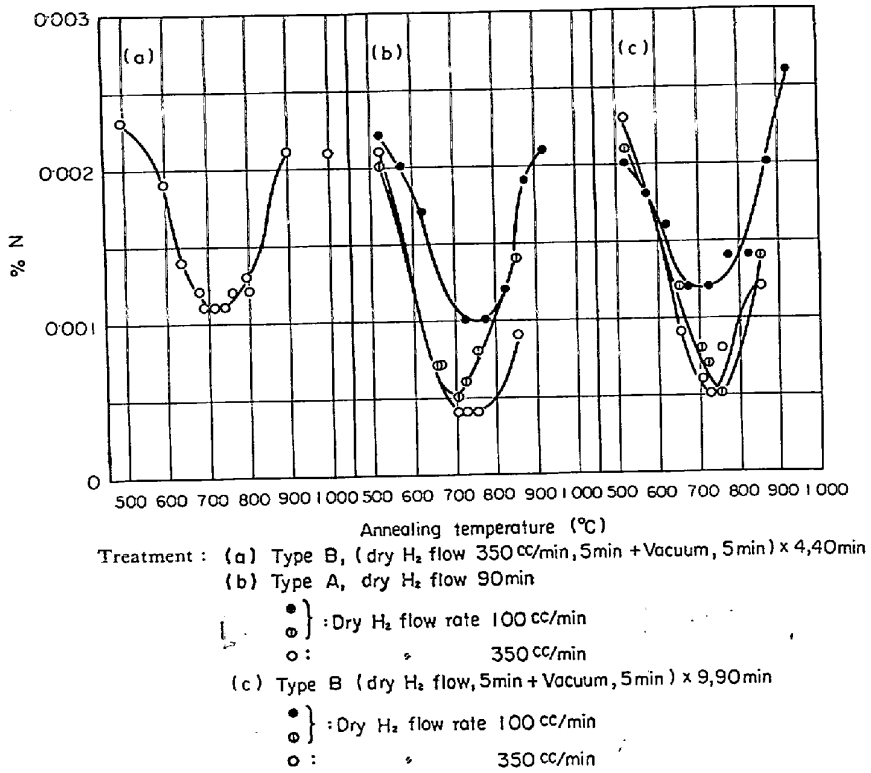
でおそくなる. また同じ雰囲気中の窒素ポテンシャル, たとえば $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ に対して 720°C で α -鉄および γ -鉄への溶解度はそれぞれ約 0.0026%¹²⁾ および 0.037%¹³⁾ である. したがつて脱窒は γ -相の出現しない最高温度でもつとも迅速に進行することになる.

Fig. 4-b, c のそれぞれにおいて●印は○印と同一条件で実験したにもかかわらず脱窒度が悪くなつてゐる. これは後にガス清浄系に不備があつたことがわかり, 雰囲気中の酸素ポテンシャルが高くなつてゐたためと考えられる.

3.3 脱窒に及ぼす水素流量の影響

700°C 付近で, 乾燥水素連続気流中の焼鈍 (処理 A) および減圧を含む焼鈍 (処理 B) を水素流量を種々に変えて行なつた. その結果を Fig. 5 に示した. 図の横軸は水素流量, 縦軸は処理後の窒素含有量を示す.

図より, いずれの処理によつても, 本実験条件 (反応



Sample : Rimmed steel sheet I (0.0023%N, 1.2mm thick)

Fig. 4. Effect of temperature on the removal of nitrogen.

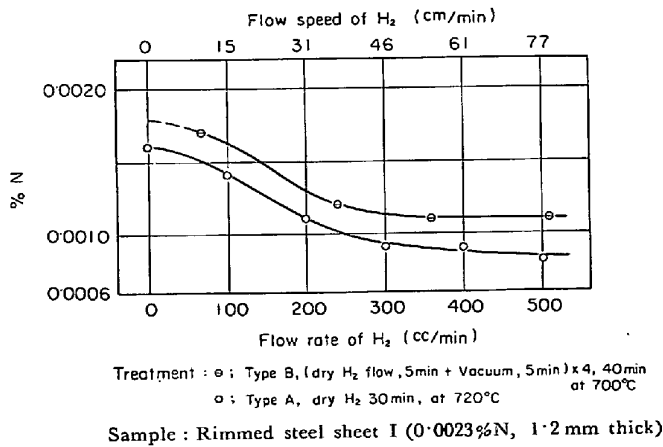


Fig. 5. Effect of flow rate of H₂ on the removal of nitrogen.

管寸法, 試料寸法・重量など) においては水素流量が 300 cc/min (流速になおすと 46 cm/min) くらいまでは, 水素流量の増大とともに脱窒効果は大となるが, 約 300 cc/min を越えると水素流量が増えても脱窒効果の増大はわずかとなる。

このことは水素による脱窒のさいに, 水素の流速の小なる間は気相中の境界層内の窒素の移動あるいは水素気流による脱窒生成物の除去が律速段階に寄与している

が, 流速が大になるにつれて, これらの過程の速度は大となり, 300 cc/min を越えると主として固相中の窒素の拡散が律速段階になるのではないかと考えられるが, これらの問題は後に改めて詳論する。

3.4 乾燥水素による処理Aおよび処理Bによる脱窒

脱窒最適温度 700~720°C で乾燥水素による処理Aおよび処理Bによる脱窒を行なった。水素流量は 350 cc/min と 100 cc/min とし処理時間を種々に変えた。その結果を Fig. 6 に示した。図の横軸は処理時間, 縦軸は処理後の窒素含有量である。処理時間は焼鈍温度に保持した時間であり, 処理Aの場合はそのまま水素を流した時間であり, 処理Bの場合は水素を流した時間と減圧にした時間との合計である。水素流量 100 cc/min と 350 cc/min とを比較すると, いずれの処理の場合も水素流量の大なる方が脱窒が迅速に進行する。処理Aと処理Bとを比較すると処理Bの方が脱窒がおそくなる傾向がある。

つぎにこのデータを処理時間でなく, 使用した水素量によつて整理すると Fig. 7 を得る。図の横軸は水素使用量である。

すでに 3.1 の(2)で述べたように減圧処理のみではほとんど脱窒は起こらないから, 同一流量の処理AとBと

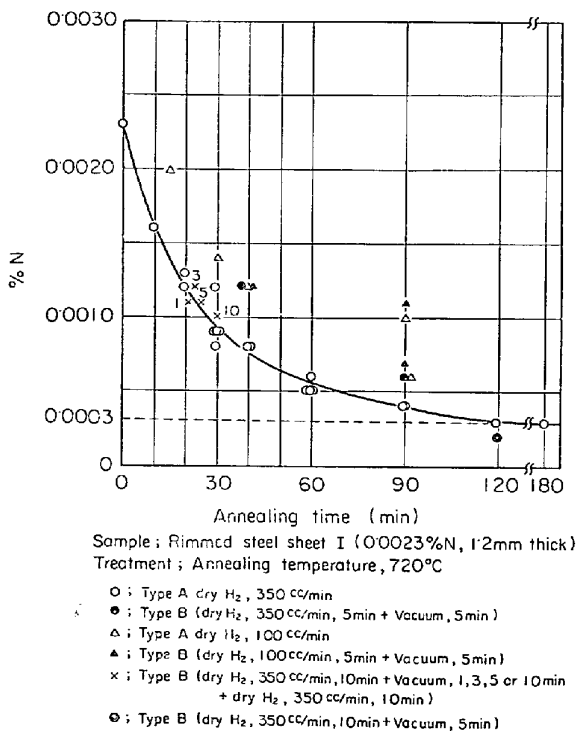


Fig. 6. Relation between the nitrogen concentration and the types of treatment and their duration.

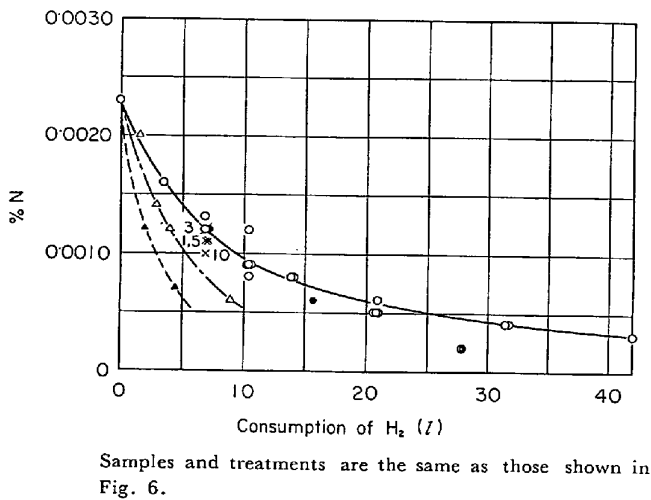


Fig. 7. Relation between the nitrogen concentration and the consumption of hydrogen in the various type of treatment.

を比較した場合、同一水素使用量で脱窒度は同じになるはずであるが、図から明らかなようにこの2つの処理による脱窒度は異なり、減圧を含む処理Bのほうが脱窒が進行している。これは明らかに水素処理の間に繰り返し行なつた減圧処理の効果である。

さらにこの効果は水素流量が小なるほど顕著に現われている。

3.5 脱窒に及ぼす試料厚さの影響

脱窒の速さに及ぼす板厚の影響を調べた。前節でリムド鋼板 I (厚さ 1.2 mm) を用いて行なつた水素流量 350 cc/min の処理 A による脱窒結果を示したが、ここでは同じリムド鋼板 I を冷間圧延により厚さ 0.6 mm および 0.3 mm とした試料を用いて、処理 A により脱窒実験を行なつた。乾燥水素流量は 350 cc/min である。その結果を Fig. 8 に示した。緒言で述べたように、一般にリムド鋼を非時効性にするためには固溶窒素量を 0.0002~0.0005% 以下に下げなければならない。そこで固溶窒素量を 0.0003% まで下げるに要する時間を調べると Fig. 6 および Fig. 8 から明らかなように、水素流量 350 cc/min の場合、本実験条件においては、板厚 1.2 mm のとき 120 min、板厚 0.6 mm のとき 40 min、板厚 0.3 mm のとき 20 min となる。すなわち脱窒がほぼ固体内の窒素の拡散で律速されるような条件下では脱窒は非常に迅速に進行することがわかつた。

3.6 脱窒に及ぼす雰囲気水素中の水分の影響

湿水素による脱窒焼鈍は乾燥水素による場合よりも脱窒力が強く、この場合水分は 20% くらいまでは水分の増加とともに脱窒力は増大するが、それ以上 30% くらいまでは水分が増加しても脱窒力に大きな変化はないと Low, GENSAMER ら¹⁾は報告している。

しかし彼らの研究は試料中の窒素含有量を直接測定したのではなく、脱窒処理をほどこした試料の降伏点の回復などの機械的諸性質の測定から以上の結論を出している。HUDSON⁵⁾は露点 21°C (2.5% H₂O) の水素を使用して脱窒を行ない、乾燥水素に比較して脱窒が迅速であつ

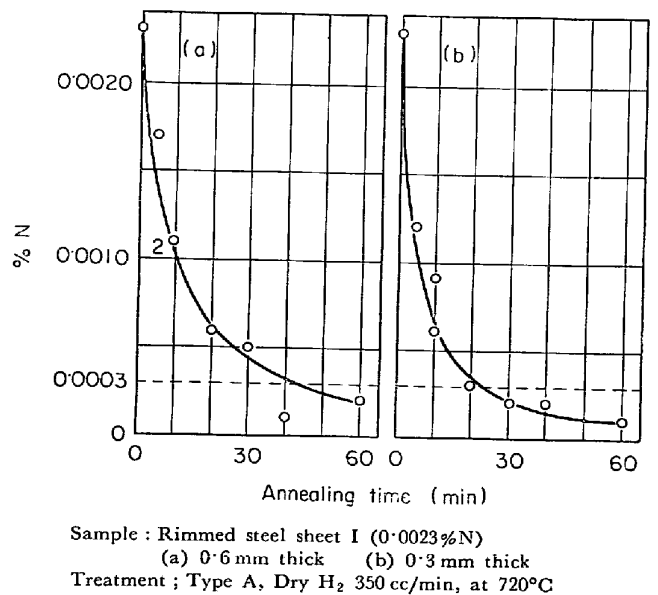
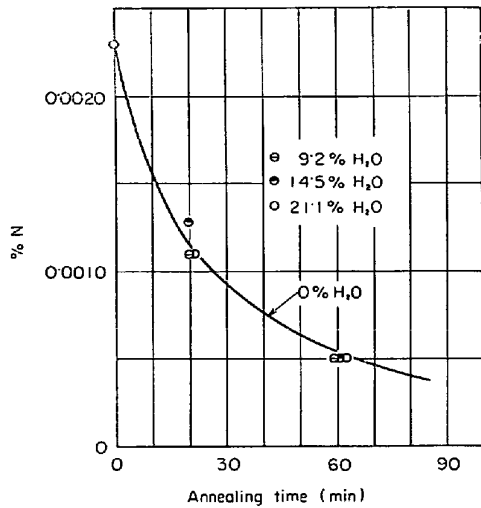


Fig. 8. Effect of thickness of specimen on the removal of nitrogen.

たと報告している。しかし水素中の酸素ポテンシャルの存在は脱窒に悪影響があるともいわれているので水分の影響を調査した。

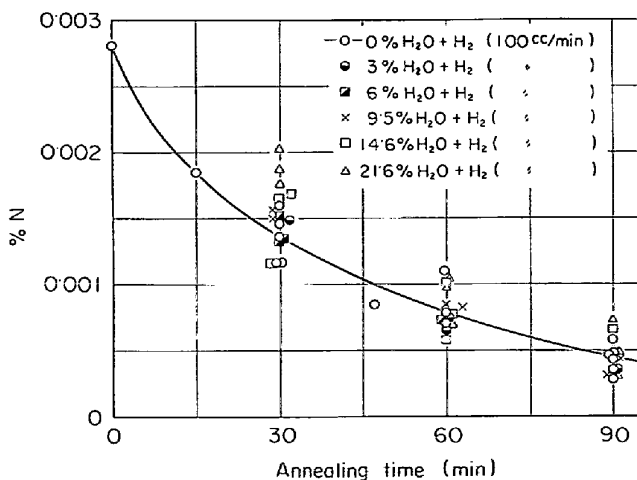
(1) 水素流量 350cc/min の場合

リムド鋼板 (I) を用いて、約 700°C で、乾燥水素にして 350 cc/min 相当の各種混合比の H₂-H₂O 気流中で脱窒焼鈍を行ない、Fig. 9 の結果を得た。H₂O% は恒温槽の温度から求めたものである。図には参考のために乾燥水素 (H₂O, 0%) の場合の脱窒を示す実線 (3.4 Fig. 6 参照) を示した。この結果、本実験条件で乾燥水素にして 350 cc/min の湿水素気流中では 20% までの水分添加は脱窒にほとんど影響を及ぼさないことが明らかである。



Sample : Rimmed steel sheet I (0.0023%N, 1.2 mm thick)
Treatment : Type A, at 700°C, H₂ 350 cc/min

Fig. 9. Effect of moisture in the hydrogen gas on the rate of removal of nitrogen.



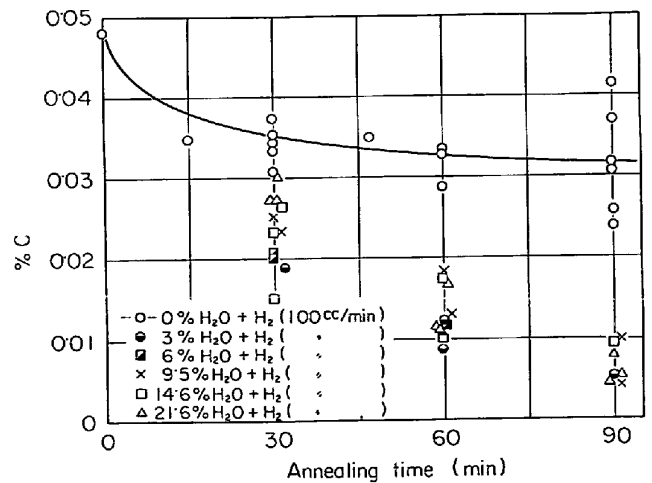
Sample ; Rimmed steel sheet II (0.0028%N, 1 mm thick)
Treatment ; Type A, H₂ 100 cc/min, at 714°C

Fig. 10. Effect of moisture in the hydrogen gas on the rate of removal of nitrogen.

かである。これは 350 cc/min という水素流量が十分大で、後で述べるように、脱窒の律速段階がほとんど固体内の拡散にあるため、気相側の多少の条件の変化 (水分の添加) によつては脱窒速度は影響を受けないためと考えられる。

(2) 水素流量 100cc/min の場合

そこでつぎに、リムド鋼板 (II) を用いて、流量 100 cc/min の乾燥水素に種々の混合比で H₂O を添加して脱窒を行なつた。その結果を Fig. 10 および Fig. 11 に示した。Fig. 11 は脱窒試料について同時に炭素含有量も調べたのでその結果を示したものである。図中、実線は乾燥水素 (H₂O, 0%) の場合を示す。水素流量が 100 cc/min の場合は、脱窒、脱炭ともに水分添加の影響が表われているようである。これを明らかにするため、添加水分を横軸にとり、処理時間ごとにデータをまとめて示したのが Fig. 12 および Fig. 13 である。Fig. 12 より明らかなように水分の増加は脱窒を遅らせるが、この影響は処理時間が長くなると消失する。30 min 処理および 60 min 処理の場合には水分が 2~5% の範囲のところに曲線の極小があるようである。脱窒曲線が水分の増加とともに単調に上昇せず 2~5% H₂O の間に極小が認められるのは、HUDSON⁵⁾ が乾水素、湿水素 (2.5% H₂O) による脱窒を行ない、湿水素 (2.5% H₂O) によるほうが脱窒がいくらか迅速に進行するという結果を得ている事実と一致する。しかし HUDSON は 2.5% 以上の水分を含んだ水素による実験は行なっていない。HUDSON は脱窒が促進される理由として水分による炭素濃度の低下を挙げているが、彼の実験では炭素濃度は 0.11%



Sample and treatments are the same as those shown in Fig. 10.

Fig. 11. Effect of moisture in the hydrogen gas on the rate of removal of carbon.

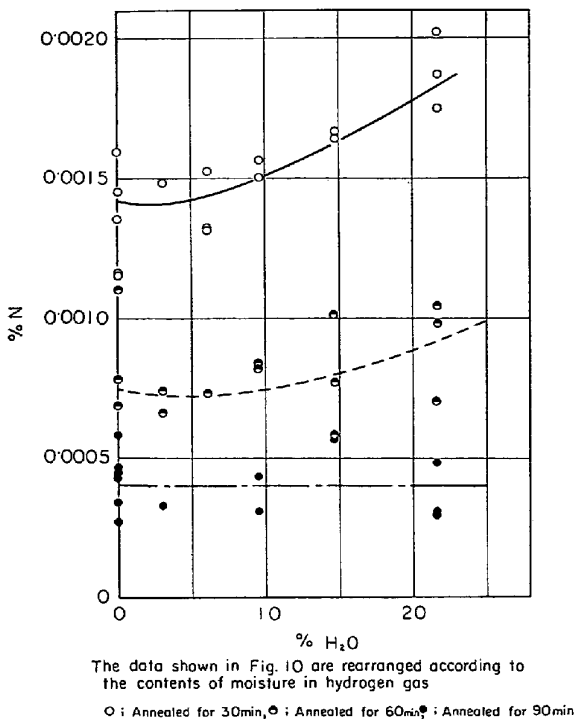


Fig. 12. Effect of moisture in the hydrogen gas on the rate of removal of nitrogen.

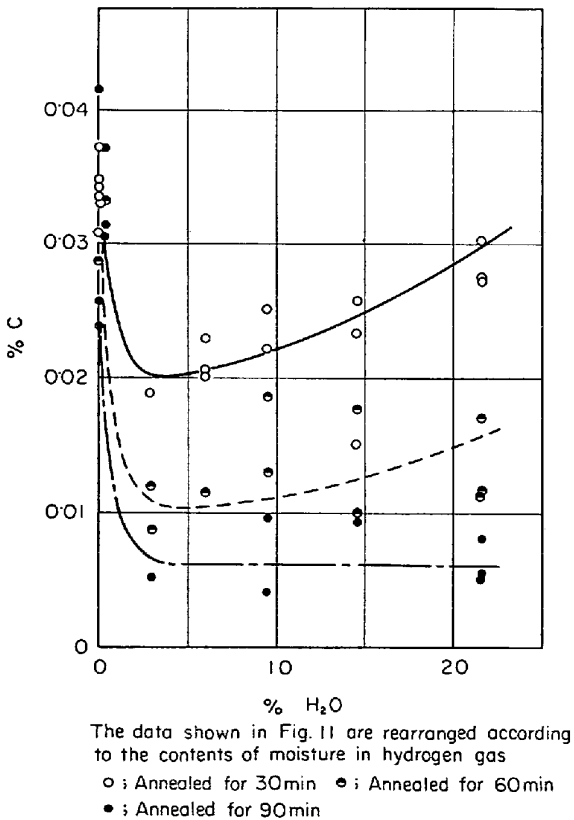


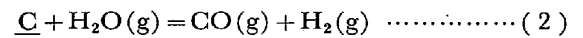
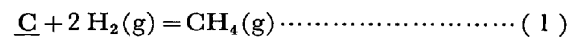
Fig. 13. Effect of moisture in the hydrogen gas on the rate of removal of carbon.

と本実験に比べて高い。脱窒の促進が脱炭によるものと考えると Fig. 13 の結果との間に矛盾が生ずる。すなわ

ち Fig. 13 によれば脱炭曲線は一度極小になつたあと上昇しているが、20% H₂O になつても、なお乾燥水素による場合よりもよく脱炭している。したがつて脱窒の促進が脱炭によるものであれば、脱窒曲線もまた 20% H₂O 付近でなお乾燥水素よりも低い位置になければならない。ところが Fig. 12 の 30 min および 60 min 処理の曲線は 5% H₂O 以上で脱窒度は乾燥水素による場合よりも悪くなつてゐる。

Fig. 13 より脱炭についても 5% H₂O までの範囲に脱炭曲線の極小が存在することは明らかである。HUDSON⁸⁾ もやはり同様に乾水素および湿水素雰囲気により脱炭を行ない、水分が増大すれば脱炭は迅速となり、ついには固相中の炭素の拡散が律速段階となる極限まで促進されると述べているが、彼らの実験では水分が最高 4.73% までであり、この範囲は Fig. 13 における曲線の降下している範囲と一致する。図の最初の顕著な水分の影響は脱炭反応の変化によるものと考えられる。すなわち乾燥水素による脱炭は炭化水素の生成によるものであり、水分が存在する場合は主として CO の生成によるものと考えられる。800°C における乾燥および湿潤水素による脱炭実験を行なつた山崎¹⁴⁾ の結果によれば、露点 -36°C の水素 (0.021% H₂O) による焼鈍の排気中からは CH₄ のみが検出されたが、露点 -10°C (0.26% H₂O) では CO と CH₄ が、露点が 0°C (0.6% H₂O) 以上では CO のみが検出されたと報告している。

後述するように、水素流量が 100 cc/min の場合は脱窒あるいは脱炭を律速するのは、雰囲気気流による、反応生成ガスの系外への搬出であると考えられるが、系外への搬出の速さは反応生成ガスの分圧が大なるほど速いと考えられる。いま 1000°K におけるつぎの各反応



の標準自由エネルギーはつぎのとおりである。

$$\Delta G^\circ_{(1)} = +4610 \text{ cal}, \quad \Delta G^\circ_{(2)} = -1910 \text{ cal}$$

したがつて

$$\begin{aligned} \log(P_{CH_4}/a_C \cdot P_{H_2}^2) \\ = -4610/4.575 \times 1000 = -1.007 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log(P_{H_2} \cdot P_{CO}/P_{H_2O} \cdot a_C) \\ = 1910/4.575 \times 1000 = 0.417 \end{aligned}$$

同一炭素濃度に対して

$$\begin{aligned} \log(P_{CH_4}/P_{H_2}^2) + 1.007 \\ = \log(P_{H_2} \cdot P_{CO}/P_{H_2O}) - 0.417 \end{aligned}$$

乾水素の場合を $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ 、湿水素の場合を $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.1 \text{ atm}$ とすると、それぞれの場合の P_{CH_4} 、 P_{CO} の比は

$$\log(P_{CO}/P_{CH_4}) = 1.424 - \log 9$$

すなわち $P_{CO}/P_{CH_4} = 3$

P_{CO} は P_{CH_4} の約 3 倍となり、水分の存在するほうが脱炭生成ガスの分圧が高く、それだけ早く炭素が系外へ搬出されるため脱炭が迅速に進行する。

また水分が数%以上になると脱炭が阻害されるのは、脱窒の場合と同様、吸着酸素による reaction site の減少に起因すると考えられる。

本実験結果はさきに述べた Low らの実験結果と一致しないように見えるが、彼らの実験は窒素含有量の変化ではなく、機械的性質の変化を測定しているのであり、水分 30% までの効果は、脱窒というよりはいくらかでも乾水素にくらべて促進された脱炭によつて機械的性質の変化が生じたものと考えられる。

3.7 ピアノ線材の脱窒

一般に脱窒焼鈍は脱炭を同時に行なうか、あるいは付随的に脱炭を伴う場合が多い¹⁵⁾。しかし場合によつては、たとえば高炭素線材の冷間引抜特性を改善しようとする場合など¹⁶⁾、脱炭を伴わない脱窒処理を行なう必要がある。このためピアノ線材を用いて乾燥水素による焼鈍を行ない、脱窒、脱炭を調べた。線材 I, II, III を用いて行なつた各種脱窒焼鈍の結果を Fig. 14 に示した。図の横軸は処理時間、縦軸は処理後の窒素含有量および炭

素含有量である。

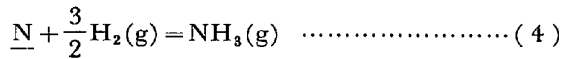
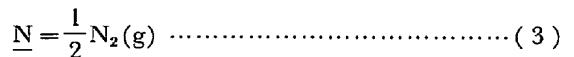
線材 I は脱炭だけを調べたもので図中●印でその結果を示した。線材 II は Al 含有量 0.011% でその結果を●で示した。線材 III は Al 含有量 0.002~0.005% でその結果を○, ●, ○, △印で示した。○, ●, ○印で示した値はすべて同じ熱処理によるものであるが、●, ○はガス清浄系に不備があつたため、雰囲気中の酸素ポテンシャルは他の実験に比較して高かつたものと考えられる。○(線材 III)と●(線材 II)とを比較すると、○の方が脱窒速度が大である。この差は Al の含有量の差によるものと考えられる。すなわち Al が AlN を作つて脱窒を阻害している可能性も考えられるが、この問題についてはなお検討を要する。

脱炭はすべての線材について多少認められるが、きわめてわずかである。

以上に示したとおり、乾燥水素雰囲気による 700°C における焼鈍ではほとんど脱炭を伴わずに脱窒を行なうことが可能である。

3.8 水素による脱窒の反応機構を解明するために行なつた二、三の実験

水素による脱窒反応としてはつぎの 2 つの反応が考えられる。



(i) (3)式では鋼中の窒素が N_2 分子となつて気相へ放出される。この場合水素は試料表面の浄化作用を持つだけである。(4)式では鋼中の窒素が水素と反応してアンモニアとなり、気相へ放出される。この 2 反応のうちいずれの反応が主として起こっているのか?

(ii) 脱窒反応の律速段階がどこにあるのか? の 2 点を解明するため以下に述べる実験を行なつた。

3.8.1 実験方法

脱窒処理は従来の処理 A および反応管内へ試料とともに、水素を処理温度で 1 atm になるように封じ込んだ処理 C の 2 種類とした。処理 C は昇温および焼鈍温度に保持中は反応管内をマンメーターを経て大気圧と連結し全圧が 1 atm に保たれるようにした。また焼鈍排ガス中に含まれるアンモニアを検出定量した。これは排気をアンモニア捕集用の水または塩酸を入れたメスフラスコ中を通して捕集した。静止雰囲気焼鈍処理 C の場合は、所定の加熱終了後、水素気流を通じて冷却を開始すると同時に捕集器を通じて排ガスし、常温到達までの 40 min 間捕集を行なつた。処理 A の場合は、昇温が終了し水素気

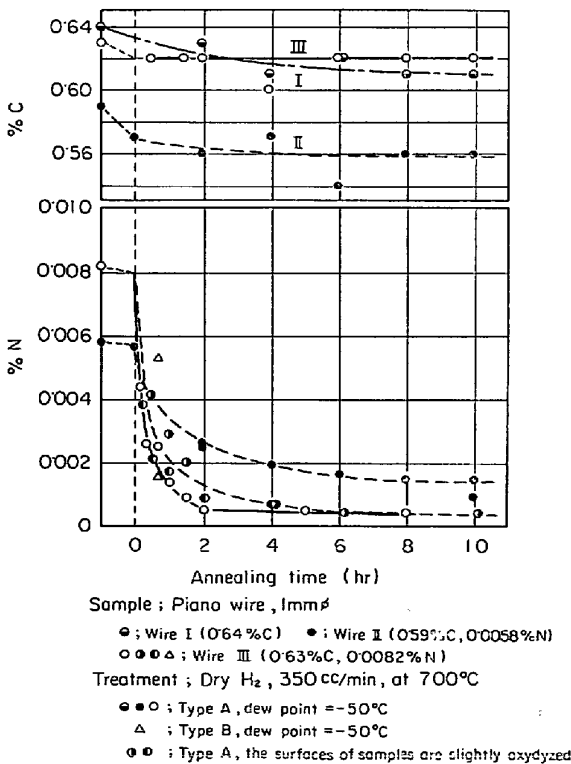


Fig. 14. Rate of removal of carbon and nitrogen from high carbon piano wire.

流中の恒温保持に切り替えると同時に捕集器を接続し、以後加熱保持終了後 40 min 常温到達まで捕集を行なった。捕集アンモニヤをネスラー比色法を用いて定量した。

3.8.2 処理Cによる脱窒

焼鈍温度 714°C, 乾燥水素封入の処理 C をリムド鋼板 II にほどこした結果を Fig. 15 に示した。反応室の内容積は約 250cc, 試料重量は約 10 g である。脱窒は約 8 hr 後に定常値と見られる 0.001% 付近に到達する。なおこの実験では排気中のアンモニヤを捕集定量した。Fig. 15 の右側の縦軸は捕集したアンモニヤ量を試料中の窒素%に換算したものを上から下に向かって目盛つてある。したがって脱窒曲線との差(両曲線にはさまれた部分)は試料から放出されたが、アンモニヤとしては捕集されなかつた窒素の%である。この差にはつぎのようないくつかの原因が考えられる。i) 反応(3), (4) が同時に起こり鋼中の窒素は N_2 および NH_3 となつて放出される。ii) 脱窒反応は(4)によつて進行するが、生成したアンモニヤは N_2 と H_2 とに解離し気相平衡に近づこうとする。ただしこの解離反応はアンモニヤ生成反応(脱窒反応)に比べて緩慢に進行する。iii) 脱窒反応は(4)によつて進行し、また生成したアンモニヤの解離も非常に緩慢でほとんど進行しないが、アンモニヤが反応室の低温部分あるいは捕集器までの経路の低温部分

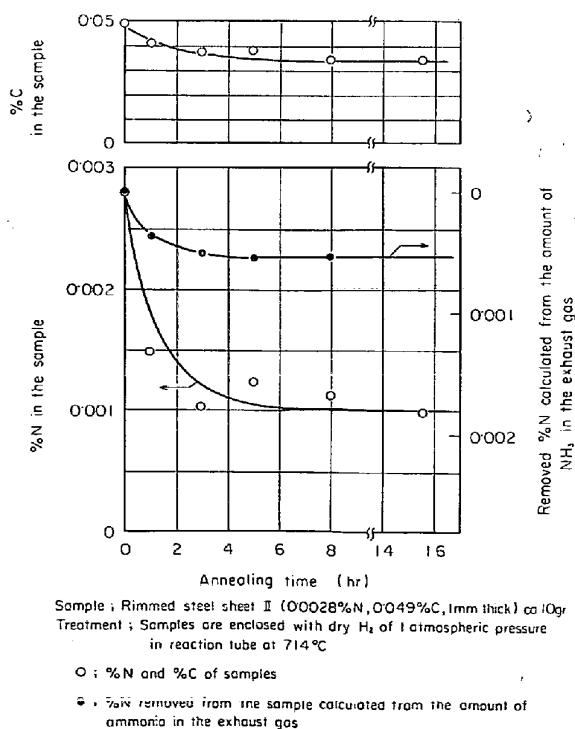


Fig. 15. Rate of removal of nitrogen and carbon in a closed hydrogen atmosphere.

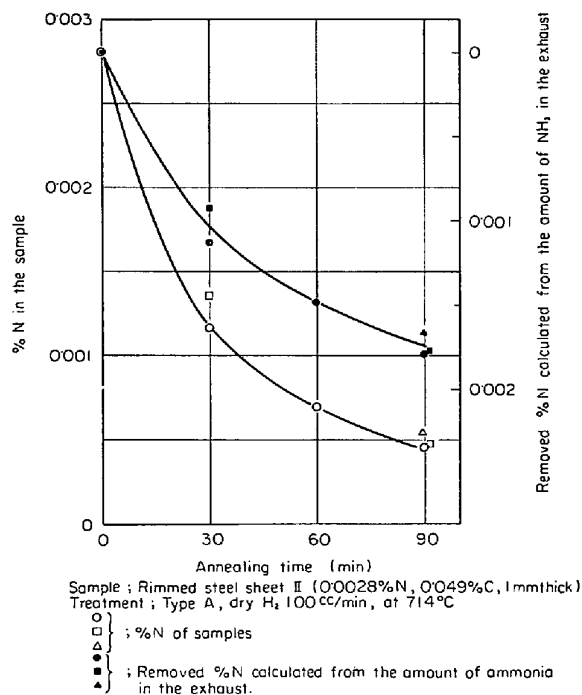


Fig. 16. Rate of removal of nitrogen in a hydrogen gas flow.

に凝集、吸着して、生成したアンモニヤの全量が定量的に捕集されない。

このうち、i) の考え方は 2 つの反応が同時に進行するということはほとんど考えられないし、また 3.8.3 節に示すように、流動水素による場合はこの差が縮まるという事実からも、採用することはできない。したがってこの差は ii) あるいは iii) の考えで説明されるべきであるが、いずれにしても脱窒はまず(4)の反応に従つて進行し、生成したアンモニヤはその後一部分解離あるいは器壁、低温部などへ吸着凝集して反応系外へ移動するといふことが言えそうである。なお同時に行なつた炭素分析の結果も図に示した。

3.8.3 処理Aによる脱窒

リムド鋼板 II に、714°C 乾燥水素流量 100cc/min の処理 A による脱窒をほどこした結果を Fig. 16 に示した。図の右側の目盛は Fig. 15 の場合と同じである。捕集アンモニヤ量より計算した脱窒量と試料分析より得た脱窒量との間にはやはり差があるが、この差は処理 C の場合よりも小である。この点については前節でくわしく検討したとおりである。

4. 考 察

本実験結果および従来の研究報告に基づいて脱窒反応機構すなわち水素による鋼の脱窒のさいに起こつている反応およびその律速段階について考察した。

4.1 脱窒反応について

脱窒がどのような反応に基づいて行なわれているかを封入雰囲気による脱窒実験結果を基にして考察する。

Fig. 15 において、試料 10 g, 初期 %N=0.0028, 反応容積約 250 cc, 平衡 %N=0.001 より (3), (4) 式の反応の平衡定数(それぞれ 714°C において $\sqrt{P_{N_2}/[\%N]} = 4.17 \times 10^2$, $P_{NH_3}/[\%N] \cdot P_{H_2}^{3/2} = 2.60 \times 10^{-112}$)¹⁷⁾ を用いて、試料中に残留した 0.001% N に平衡する気相中には

$$P_{N_2} = (417 \times 0.001)^2 = 0.174 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = (0.26 \times 0.001) = 0.00026 \text{ atm}$$

の N_2 および NH_3 ガスが存在しているはずである。ただし $P_{H_2} \approx 1 \text{ atm}$ とする。反応容積は 250 cc であるから、この気相中に含まれる窒素の g-atom n_N は、反応室内の温度は均一であるなどの非常に粗い近似を仮定して

$$n_N = (2P_{N_2} + P_{NH_3}) \cdot 250/RT \\ = (0.348 + 0.00026) \cdot 250/82.056 \cdot 987 = 0.0011$$

一方気相中の窒素成分は試料中から放出された窒素によつて形成される。したがつて 10 g の試料の窒素含有量が 0.0028% から 0.001% に減少した場合、放出窒素量 n_N' g-atom は

$$n_N' = (0.0028 - 0.001) \cdot 10/(100 \cdot 14) = 0.000013$$

放出窒素量は平衡状態における気相を形成するにはあまりにも少なすぎる。しかし、もし脱窒反応がアンモニア生成反応⁴⁾ だけであり、直接には N_2 が形成されないとすれば、そしてまた $NH_3 \rightarrow N_2$ の解離反応が非常に緩慢であるとすれば、試料中の残留窒素と平衡する気相中の窒素成分はアンモニア ($P_{NH_3} = 0.00026 \text{ atm}$) のみである。試料からの放出窒素 n_N' がアンモニア形成のみに費やされるとすると、放出量から計算したアンモニア分圧 P'_{NH_3} は

$$P'_{NH_3} = 0.000013 \cdot 82.056 \cdot 987/250 = 0.0042 \text{ atm}$$

となり、

$$P'_{NH_3} > P_{NH_3}$$

この実験では気相中のアンモニアを捕集定量したが、その量は、Fig. 15 より窒素量にして

$$0.00053 \times 10/100 = 0.000053 \text{ g}$$

これが気相中の P_{NH_3} を形成していたとすると、

$$P''_{NH_3} = 0.000053 \times 82.056 \times 987/(14 \times 250) \\ = 0.0012 \text{ atm}$$

すなわち捕集されたアンモニア量は平衡時に気相を形成していた P_{NH_3} ($=0.00026$) より多く、脱窒量より計算された P'_{NH_3} ($=0.0042$) より小さい。

以上の計算結果より、脱窒はアンモニア形成によつて

行なわれ、生成したアンモニアは熱偏析や管壁などへの吸着によつて、試料と接している雰囲気からはかなりの量が除去されており、さらに一部分の NH_3 は N_2 への解離が起こっているかもしれないと考えることができる。また処理 A によるアンモニア捕集実験の結果 (Fig. 16) を見ると、脱窒曲線と捕集アンモニア量の曲線は接近し、同一脱窒度すなわち同一窒素放出量に対してアンモニア捕集量は処理 C による場合より多くなっている。もしいずれの実験においても、雰囲気中のアンモニアが完全に捕集定量されていたと考えるなら、脱窒によつて生成した NH_3 は解離しつつ反応管外へ押し流されて捕集されるため、この捕集量の差が生じており、もし流速を十分大にして N_2 への解離が起こる余裕がなくなれば Fig. 15, 16 に示された 2 本の曲線はそれぞれ一致するはずである。

4.2 脱窒反応の律速段階について

4.2.1 水素流量 350 cc/min 処理 A による脱窒の場合

この場合 Fig. 6 および Fig. 8 に示した実験結果について考察を加える。水素による脱窒の律速段階が主として固体内の窒素の拡散にあるという仮定を設け、上記各種板厚の実験結果から α 鉄中の窒素の拡散定数を求めた。すなわち、Fick の拡散第 2 方程式

$$\partial(x, t)/\partial t = D(\partial^2 C(x, t)/\partial x^2) \dots \dots \dots (5)$$

をつぎの初期条件および境界条件のもとで解くと、

$$C(x, 0) = C_0, C(x, \infty) = 0, C(\pm h/2, t) = 0$$

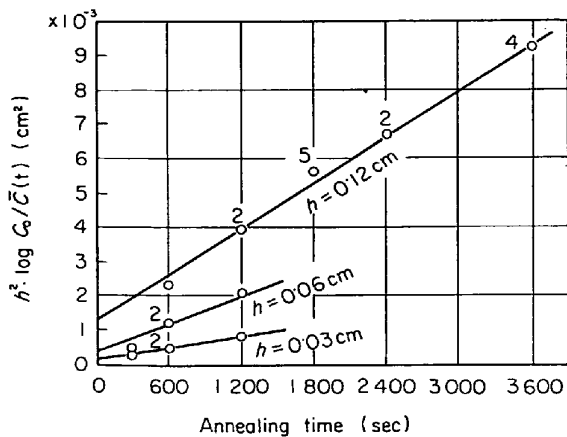
ここに、 x は試料の厚さ方向の距離で原点は厚さの中心 (cm), t は処理時間 (sec), h は試料の厚さ, $C(x, t)$ は x, t における窒素濃度 (%), C_0 は初期濃度 $=0.0023\%$ である。

$$h^2 \log C_0/\bar{C}(t) = 0.0912 h^2 + 4.288 D \cdot t \dots \dots (7)$$

が得られる¹⁸⁾。ただし (7) 式は $4Dt/h^2$ の値が 0.1 以上の範囲で近似的に成立する。ここで、 $\bar{C}(t)$ は t sec 後における試料の平均窒素濃度, D は拡散定数 (cm^2/sec) である。

(7) 式にしたがつて Fig. 6 および Fig. 8 の結果を整理したのが Fig. 17 である。図より、各試料厚さの実験結果は、(7) 式の関係为满足し、脱窒の律速段階がほぼ固体内の拡散であることを示している。しかし 720°C における α 鉄中の窒素の拡散定数を示す各直線の勾配は本来等しいはずであるが、図より明らかなように試料厚さによつてわずかながら変化している。勾配から得られた見かけの拡散定数はつぎのようになる。

試料厚さ (h)	見かけの拡散定数 D
0.12 cm	$5.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$
0.06	3.2×10^{-7}



Sample : Rimmed steel sheet I (0.0023%N)
Treatment : Type A, Dry H₂ 350 cc/min, at 720°C
Numerical value attached to circles are number of circles.

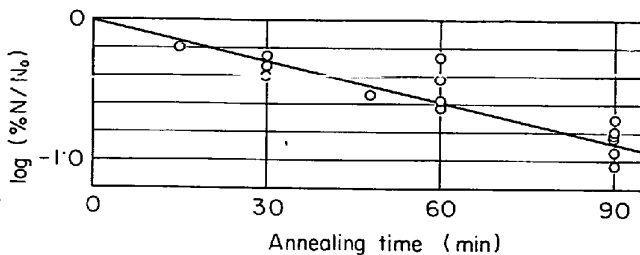
Fig. 17. Experimental results arranged on the basis of the assumption that the rate controlling step of removal of nitrogen is the diffusion of nitrogen in the specimen.

0.03 1.4×10^{-7}

一方 FAST, VERRIJP⁹⁾ や GRIEVESON, TURKDOGAN¹⁰⁾ らが与えた α 鉄中の窒素の拡散定数は 720°C においてそれぞれ 5.89×10^{-7} および 5.40×10^{-7} cm²/sec であり、本実験結果はこれらの値にほぼ一致している。したがって本実験条件においては脱窒はほぼ拡散律速であるといえる。しかし速度定数が試料厚さによつて変化しているということは、本実験条件では完全な拡散律速とはならず、多少ともそれ以外の過程が律速段階に影響をおよぼしているものと考えられる。

4.2.2 水素流量 100 cc/min 処理 A による脱窒の場合

Fig. 10 に示された実験結果のうち、乾燥水素による実験結果を処理時間に対して、各時間における窒素濃度と初期濃度との比の対数を示したのが Fig. 18 である。各データは原点を通る直線で表わされ、本実験条件（水素流量 100 cc/min）では脱窒は平均濃度に関して 1 次



Sample : Rimmed steel sheet II (0.0028%N, 1 mm thick)
Treatment : Type A, Dry H₂ 100 cc/min, at 714°C

Fig. 18. Experimental results showing that removal of nitrogen under present experimental conditions is of first order reaction.

反応で律速されることが明らかである。すなわち

$$d\bar{C}/dt = -k\bar{C}$$

である。

4.2.3 本実験結果のまとめ

以上の考察によつて、本実験条件においては、i) 水素流量が 350 cc/min の場合、脱窒はほぼ拡散律速である。ii) 水素流量が 100 cc/min となると脱窒速度は試料中の平均窒素濃度に比例する、ということがわかつた。このほかに脱窒の律速段階の解明に関係があると考えられる本実験結果を列挙するとつぎのようになる。iii) 3.3 で示したように処理 A による 700°C における脱窒は水素流量の増大とともに速くなるが、本実験条件（装置の寸法、試料の寸法など）においては水素流量が 300 cc/min を越えると脱窒速度の増大はわずかとなり、実験誤差範囲内での変動となる。iv) 脱窒速度の温度による変化は、拡散定数が α 鉄より小さい γ 鉄の出現しない範囲で、高温ほど速くなる。v) 脱窒の化学反応に影響があると考えられる水分の添加の影響は水素流量 350 cc/min の場合はほとんど現われない。vi) 鋼中の窒素は主としてアンモニアとなつて除去される。

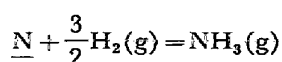
4.2.4 従来の研究結果と本研究結果との比較検

討^{1)5)9)10)19)~22)}

水素による鋼の脱窒の機構については従来多くの研究があるが、それらは窒素を含有する鋼が水素中で 700°C 付近で加熱されると窒素はアンモニアとなつて除去されるという点ではほぼ一致している。しかし脱窒反応の総括反応速度を支配する律速段階に対しては意見が大きく 2 つに分かれる。

1 つは水素による脱窒にさいして、気相での水素および脱窒生成物の移動および鋼内部から表面への窒素の移動は迅速に行なわれ、鋼表面における N₂ あるいは NH₃ の形成すなわち表面における化学反応が律速段階になるというものと、もう 1 つは気相での物質移動は同様に迅速であるが、表面反応もまた迅速に進行し、律速段階は試料内部から表面への窒素の拡散にあるというもので、i) 試料内拡散律速を主張するのは FAST, VERRIJP⁹⁾, GRIEVESON, TURKDOGAN¹⁰⁾, BOHNENKAMP¹⁹⁾ らである。また ii) 化学反応律速を主張するのは HUDSON⁵⁾, STROCCHI, MELANDRI, TAMBA²⁰⁾ らである。

ii-a) HUDSON は ①試料の平均濃度の対数が脱窒時間に対して 1 次であることから、脱窒は鋼中の窒素の平均濃度に対する 1 次の反応速度則にしたがう。②また雰囲気中の水素分圧の影響を調べ、速度定数 k が水素分圧の 3/2 乗に 1 次の関係があり、これは脱窒が



なる反応によるものであり、この反応が律速段階であることを示している。③水分の影響は水分のある方 (2.5% H₂O) が多少脱窒は進むが、その影響は著しくない。④ Low, GENSAMER らの実験結果を評して、水分の高いほう (20~30% H₂O) が時効性改善に効果的であるのは、水分添加によつて促進される脱炭に伴つて脱窒が加速されたためであろう。などの実験結果および見解を明らかにしている。また、ENGLEHARDT, WAGNER²¹⁾ とも脱窒が1次速度則にしたがうと報告していると述べている。

ii-b) STROCCHI ともまた脱窒の律速段階が鋼の表面における反応にあるとしている。①脱窒の時間的経過は試料中の平均窒素濃度に関して1次の速度則にしたがひ、鋼内部での窒素の拡散を律速段階であるとした場合の時間的経過とはまったく異なる。②速度定数 k は水素分圧の平方根に比例する。したがつて律速反応に関与する水素は試料表面に原子状態で吸着された水素であり、吸着点の多少 (poisoning に左右される) が反応速度に影響をおよぼす。③表面の吸着窒素濃度は平均窒素濃度と熱力学的平衡にある。④ FAST, VERRIJP らが得た結果 (拡散律速) との相違は使用した水素純度の相違によるものである。などの実験結果および見解を述べている。

iii) 以上の2つのグループのほかに、ENRIETTO²²⁾ はつぎに述べるような仮定のもとに最適脱窒条件を求めている。すなわち、①脱窒のさいに起こる化学反応はアンモニア生成反応であるが、これは非常に早く、試料表面の窒素濃度と雰囲気中の P_{NH_3} との間には常に平衡が成立する。②気相は常に均一に混合されている。この2つの仮定のもとに、脱窒過程のおそい段階として試料内の窒素の拡散および雰囲気中の排気 (P_{NH_3} の低下) の2つの過程を考えて工業的な脱窒における鋼材量、厚さ、温

度、排気速度などの関係を求めている。

以上、脱窒の律速段階について、異なつた結論を得た2組の研究者の実験条件ならびに著者の実験結果を比較検討する。

STROCCHI が彼の実験と FAST, VERRIJP らの実験とを比較して、使用した水素純度の相違がこのような律速段階の相違をもたらしたと述べているが、各研究者のガス清浄系で見ると、水素純度に大きな違いがあつたとは考えられない (Table 4 参照)。また FAST, VERRIJP ら (拡散律速) は湿水素による結果と乾水素による結果とは一致したと述べているが、これは本実験における水素流量 350 cc/min の場合の乾、湿水素による結果 (拡散律速) と一致している。また HUDSON (反応律速) が水分 (2.5% H₂O) は脱窒を多少促進するが影響は非常にわずかであると述べているが、これは本実験における水素流量 100 cc/min の場合の乾、湿水素による結果 (反応律速) と一致している。さらに水素流量が 100 cc/min から 350 cc/min に増加すると脱窒の速度則が1次反応律速から拡散律速へ移行するという本実験結果などから、脱窒過程における表面反応は迅速に進行し、鋼内部から表面への窒素の拡散および、脱窒生成物の雰囲気からの除去が脱窒速度を左右する要因となると考えられる。これは ENRIETTO のおいた仮定とほぼ一致する。これらの考察から、拡散律速の結論を得た i) のグループの研究者は水素流量が比較的大きい範囲で実験を行ない、反応律速の結論を得た ii) のグループの研究者は水素流量が比較的小さい範囲で実験を行なつたため、このような相違が生じたのではないかと考えられる。しかしこの点で、ENRIETTO 以外の各研究者は水素ガスの流速 (流量) にほとんど注意を払つておらずとりたてて流速の影響を調べたりはしていない。

4.2.5 1次則にしたがう律速段階についての考察

水素流速がおそい条件、すなわち雰囲気中の P_{NH_3} の

Table 4. Experimental condition of previous investigations.

Authors	Hydrogen purification train	Flow rate of hydrogen
FAST and VERIJP	Cu—Liq. N ₂	No remarks
GRIEVESON and TURKDOGAN	Mg(ClO ₄) ₂ —platinum asbestos(400°C) —Mg(ClO ₄) ₂	No remarks
BOHNENKAMP	BTS-cat.—Liq. N ₂	Several cm/sec
HUDSON	Liq. N ₂	510~570cc/sec
STROCCHI, Melandri, and Tamba	Deoxo—SiO ₂ gel—P ₂ O ₅	~25cc/min

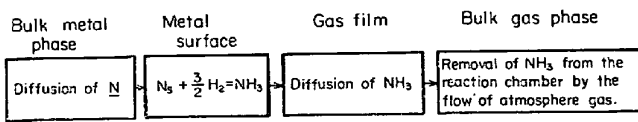
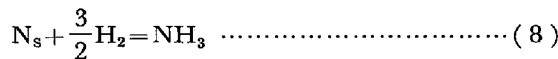


Fig. 19. Schematic diagram of the transport of nitrogen.

低下がおそい条件下では、脱窒速度が平均濃度 \bar{C} に比例し、水素流速が大になれば拡散律速になるような脱窒機構を考える。

鋼に溶解した窒素を N 、その平均濃度を \bar{C} 、表面層の窒素を N_s 、その濃度を C_s とする。気固界面のアンモニアの分圧を P_{NH_3} 、水素気流 bulk 中のアンモニアの分圧を $P_{NH_3}^b$ 、気相境膜の厚さを δ とする。総括脱窒反応は Fig. 19 に示すようないくつかの段階に分けられる。

i) ここで表面におけるアンモニア生成反応が律速段階であるとは考えられない。なぜなら表面反応



の反応速度 \vec{v} は

$$\vec{v} = k C_s \cdot P_{H_2}^{3/2} - k' P_{NH_3}$$

で表わされるが、この式は P_{NH_3} が低下すれば反応は窒素濃度について1次となることを意味しているが、 P_{NH_3} を低下させる条件は水素流速の増大であり、実験結果は逆に水素流速を小にしたとき脱窒は窒素濃度について1次となり矛盾を生ずる。したがって表面反応は律速段階ではなく、常に平衡していると考えられる。

ii) つぎに試料内の N の拡散は速く、気相中の NH_3 の拡散が律速段階であるとする。この場合、

$$N = N_s \text{ は平衡, あるいは } \bar{C} = C_s$$

また i) より $N_s + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$ は平衡、したがって

$$P_{NH_3} = K \cdot P_{H_2}^{3/2} \cdot \bar{C} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで K は反応 (8) の平衡定数である。

脱窒速度 $-dN/dt$ (g/sec) は気相中の NH_3 の濃度が $\bar{u}_{NH_3}/V - P_{NH_3}/RT$ で表わされるから

$$-dN/dt = -(W/100) \cdot d\bar{C}/dt = 14 \cdot A \cdot D (P_{NH_3} - P_{NH_3}^b) / RT \delta \quad \dots (10)$$

(9) を代入して

$$-dN/dt = 14 \cdot A \cdot D \{ K P_{H_2}^{3/2} \bar{C} - P_{NH_3}^b \} / \delta \cdot RT \quad \dots (11)$$

ここで W は試料重量 (g)、 A は試料表面積 (cm²)、 D は気相中の NH_3 の拡散定数 (cm²/sec)、 δ は気相境膜の厚さ (cm) である。

(11) 式において脱窒速度が平均窒素濃度に比例するよ

うになるのは i) の場合と同じく $P_{NH_3}^b$ の低下すなわち流速の増加を必要とする。しかしここでは流速の増加による $P_{NH_3}^b$ の低下のほかに δ の減少を考慮することができる。流速の増加によつて δ がいちじるしく減少するかあるいは気流が乱流状態になれば律速段階は固体内拡散に移行する可能性はある。しかしわずか 100 cc/min から 350 cc/min への流量の増加がこのような律速段階の変化をもたらすと考えるのは無理があるように思われる。

そこで iii) 発生したアンモニアは水素と迅速に混合し、 P_{NH_3} は気相内で均一であると仮定する。そうすると脱窒速度は気相中のアンモニアが水素気流によつて系外に運び去られる速さに支配されることになる。流量を F (l/sec) とすると、

$$-dN/dt = -(W/100) \cdot d\bar{C}/dt = 14 \cdot F \cdot P_{NH_3} / RT = 14 \cdot F \cdot K \cdot P_{H_2}^{3/2} \cdot \bar{C} / RT \quad \dots\dots\dots (12)$$

となり、脱窒速度は平均窒素濃度に比例する。この場合も F が大になれば律速段階は固体内拡散に移行することになる。さらにここで得られた速度定数は $P_{H_2}^{3/2}$ に比例し、HUDSON が得た速度定数と同じ挙動を示す。

(12) 式に基づいてデータを検討すると、(12) 式に含まれる各数値はつぎのようになる。

$$W = 10 \text{ g}, \quad F = 0.1 \times (1/60) \times (987/298) \text{ l/sec (常温で } 0.1 \text{ l/min)}, \quad T = 987^\circ \text{K}, \quad K = 0.26, \quad P_{H_2} \approx 1 \text{ atm}, \quad R = 0.08205 \text{ l} \cdot \text{atm} / ^\circ \text{K} \cdot \text{mol}$$

(12) 式を積分すれば、

$$\log \bar{C}/C_0 = -1400 \cdot F \cdot K \cdot P_{H_2}^{3/2} \cdot t / 2 \cdot 303 \cdot R \cdot T \cdot W = -1.06 \times 10^{-3} t \quad \dots\dots\dots (13)$$

一方 Fig. 18 の勾配から

$$\log \bar{C}/C_0 = -1.6 \times 10^{-4} t \quad \dots\dots\dots (14)$$

が得られる。計算値は実測値の 6.6 倍である。上述の計算は全水素流量が脱窒に有効であると仮定して行なつたのであるが、反応管の全断面を流れる水素のうち、試料近傍を流れる水素だけが有効であると考えたと、たとえば全断面の 20%、これは 30 mm φ の反応管内で幅 15 mm の板状試料の上下約 5 mm の範囲に相当する、を流れる水素が脱窒に有効であるとする、(13) 式の数値は

$$-1.06 \times 10^{-3} \times 0.2 = -2.1 \times 10^{-4}$$

となり、これは実測値 -1.6×10^{-4} と同程度となる。

4.3 脱窒処理 B における減圧処理の効果について

水素導入と減圧の繰り返しの処理 B を行なうと、水素を連続に流す処理 A に比較して、同程度まで脱窒する場

合の水素使用量は少なくすみ、またこの効果は水素流量が小になるほど顕著になることを3・4に示した。この効果はすでに述べた脱窒の機構からつぎのように考えることができる。

水素流量が十分大なるときは、脱窒の律速段階は固体内の窒素の拡散であるが、流量が小となり、試料と接する雰囲気中の脱窒生成物—アンモニヤ—の除去が不十分になり、アンモニヤの分圧が高くなると雰囲気中のアンモニヤの除去が律速段階となる。

雰囲気中のアンモニヤ分圧の低下ということ考えた場合、雰囲気との交換の速さが問題となる。水素を連続的に流している場合は、新しく供給される水素はすでにアンモニヤを含有する炉内の大量の水素に希釈されて、アンモニヤ分圧の低下は炉容積が大なるほど、水素流量が小なるほど緩慢となる。一方水素導入と減圧を繰り返す場合は、アンモニヤを含み、脱窒力の低下した水素はいつたん完全に抜き取られ、改めてアンモニヤ分圧0の新鮮な水素が導入されるため脱窒力は常に更新され迅速に脱窒が行なわれる。両方の熱処理を比較した場合、この効果は使用水素流量が小なるほど、また反応室容積が大なるほど顕著になる。

本実験では1回の処理量が約10g、水素流量は100cc/minの程度であるから鉄1g当たりの水素流量は10cc/minである。一方工業的に行なわれている脱窒焼鈍では15t程度の鋼材を60m³/hr程度のガスで処理している。ガスが全部水素であるとしても鉄1g当たりの流量は0.1cc/min以下であり、本実験の流量にくらべて数100分の1の流量で処理を行なっているのが現状である。また有効反応室容積は、本実験では鉄1g当たり数ccであり、工業的焼鈍では上記15t程度の鋼材が内容積約30m³の焼鈍炉(open coil annealing)で処理されており、これは鉄1g当たり約2ccとなり、本実験とほぼ同程度である。

したがってこの水素導入減圧の繰り返し処理を工業的に応用した場合、本実験で得られたよりもさらに顕著な効果を期待することができる。その上、従来の脱窒方法はたとえばopen coil焼鈍法におけるごとく、電動ファンその他で単に水素を含む雰囲気ガスを機械的に攪拌しつつ連続的に流すだけであるから炉内ガス全体の均一な流動攪拌は困難で、しばしば諸所にガスの停滞部を生ずる。この部分の雰囲気ガス中の脱窒生成物は必然的に他の部分よりその分圧が高くなるため、停滞したガスと接触している部分の鋼板の脱窒は困難となり、鋼板全体としては窒素含有量に不均一すなわち「むら」を生じ、鋼板全体の窒素含有量を一定水準以下に低下させるために

は脱窒処理時間が長時間にならざるを得ない。ところが水素導入と減圧を繰り返すこの脱窒処理法によれば、減圧または真空脱ガス操作後あらたに水素を導入するので、導入された水素は必ず均一に反応室内全体に行きわたり、鋼材の全表面は常に新鮮な水素にさらされることになり、従来の脱窒法による場合のような脱窒むらは起こりにくくなり、したがって脱窒処理時間の短縮が期待される。

5. ま と め

(1) 低炭素リムド鋼板および高炭素ピアノ線材を用いて種々な条件下で水素雰囲気による脱窒焼鈍を行なった。すなわち水素焼鈍における、温度、雰囲気流量、焼鈍時間、水分などの影響を調べた。またとくに水素雰囲気と真空もしくは減圧とを交互に繰り返しつつ行なった脱窒焼鈍についても上記の各条件の影響を調べた。

その結果をまとめると、つぎのとおりである。

i) 本実験中の脱窒熱処理中の昇温および冷却段階ならびに単純な真空焼鈍(加熱温度は700°C付近)では脱窒はほとんど進行しない。

ii) 水素による鋼の脱窒は700~720°Cで最も迅速に進行し、温度がこれ以上あるいは以下になると脱窒速度が急激に低下する。

iii) 脱窒速度は、本実験条件においては、水素流量が350cc/min程度までは水素流量の増加とともに増大するが、350cc/minを越えると水素流量の増加による脱窒速度の増大はわずかになる。

iv) 700°Cにおける水素による脱窒において、水分は水素流量が350cc/minの場合は20%まで脱窒速度になんらの影響をおよぼさない。水素流量が100cc/minの場合は水分2~5%までは脱窒速度はわずかに増大する傾向があるが、それ以上水分がふえると脱窒速度は低下する。

v) 連続水素気流による脱窒処理Aと水素導入・減圧の繰り返しの脱窒処理Bと比較した場合、同一脱窒度に到達するための水素使用量は処理Bのほうが少量ですみ、この効果は水素流量が小なるほど顕著になる。

vi) リムド鋼を非時効性にするために必要な脱窒度—0.0003%に到達するために必要な時間は720°C、水素流量350cc/minにおいて、試料厚さが1.2, 0.6, 0.3mmに対してそれぞれ120, 40, 20minとなつた。

vii) ピアノ線材の脱窒焼鈍を行ない、乾燥水素により700°C付近で焼鈍を行なえば、脱炭をほとんど伴わずに脱窒が可能であることを示した。

(2) つぎに脱窒実験結果にもとづいて水素による鋼

の脱窒機構を考察し、さらに従来の諸研究結果を比較検討した。その結果を要約するとつぎのとおりである。

i) 水素による鋼の脱窒の化学反応を検討し、熱力学的計算から、鋼中の窒素はアンモニアとして脱窒される。しかしそのあと、一部のアンモニアは窒素と水素に解離するか、あるいは器壁や低温部へ吸着、凝縮して反応系から離脱することを示した。

ii) 従来の各研究結果を検討し本実験結果と比較した。その結果、

(a)従来の研究者には脱窒の律速段階として、1次則にしたがう表面反応をあげるものと、鋼内部の拡散をあげるものの2つのグループがあること。(b)本研究結果では水素流量が増加するにしたがって律速段階が1次則にしたがう現象から試料内拡散へ移行することなどから、上述の両グループとも水素の流速に対する配慮がないため異なる結論を得たものと考えられることを明らかにした。

iii) 脱窒機構の各段階を検討し、水素流速のおそいときは水素流によるアンモニアの系外への搬出が、そして水素流速が大になれば鋼中の窒素の拡散が律速段階であるとすると、本実験結果を矛盾なく説明できることを明らかにした。いずれの場合にも、表面反応は律速段階たりえないことを示した。

iv) したがって最も迅速な脱窒を行なうためには、水素流速を大にして少なくとも拡散が律速段階になるような条件で脱窒を行なわねばならないことを明らかにした。

v) 水素導入・減圧繰り返し処理は、とくに水素流量の小なる場合、上述の律速段階である脱窒生成物除去の速度を増大させること、および減圧後の水素導入によって鋼材全面が常に新鮮な水素にさらされることの2つの効果によって、水素を連続的に流す脱窒法に比較して水素使用量が節減され、かつ均一な脱窒が可能となり、したがって脱窒処理時間の短縮が期待されることを示した。

本研究を行なうにあたり、試料をご提供下さり、また実験の便宜をおはかり下さるとともに種々の有益なご教示を賜わった、当時日新製鋼株式会社堺工場末光秀雄工

場長、株式会社神戸製鋼所中央研究所平野坦の両氏に厚く御礼申し上げます。また実験にご協力下さった工学修士山場良太氏、工学士高山昌幸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. R. LOW and M. GENSAMER: AIME. Tech. Pub., No 1644 (1943)
- 2) W. WEPNER: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 71~98
- 3) 今井勇之進: 鉄と鋼, 51(1965), p. 2336~2358
- 4) J. A. BAUSCHER: Iron Steel Eng., (1961, May), p. 73~84
- 5) R. M. HUDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1138~1140
- 6) B. B. HUNDY: Metallurgia, 53 (1956), p. 203~211
- 7) セオドールF.オルト, フランスイスイスW.ペール: 特許公報 昭和 39-8656 (公告昭 39.5.27)
- 8) R. M. HUDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 695~699
- 9) J. D. FAST and M. B. VERRIJP: JISI, 176 (1954), p. 24~27
- 10) P. GRIEVESON and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1604~1609
- 11) P. GRIEVESON and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 344~348
- 12) J. D. FAST and M. B. VERRIJP: JISI, 180 (1955), p. 337
- 13) 盛 利貞, 一瀬英爾: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1001~1005
- 14) 山崎桓友 (富士製鉄(株)中央研究所) 私信
- 15) たとえば安永和民: 特許公報 昭43-12503 (公告昭 43.5.27)
- 16) 高橋栄治, 尾内三郎, 林田 博: (株)神戸製鋼所, 研究報告 中研 1812 (1966.4)
- 17) J. PEARSON and U. J. C. ENDE: JISI, 175 (1953), p. 52~58
- 18) D. H. ANDREWS and J. JOHNSTON: J. Amer. Chem. Soc., 46 (1924), p. 640~650
- 19) K. BOHNENKAMP: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 229~232
- 20) P. M. STROCCHI, A. MELANDRI, and A. TAMBA: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 135~140
- 21) G. ENGLEHARDT and C. WAGNER: Z. Phys. Chem., B18 (1932), p. 369~379
- 22) J. F. ENRIETTO: JISI, 204 (1966), p. 252~258