

論 文

C-O 反応を伴う溶鉄の窒素吸収について*

長 隆郎**・清水 真***・井上道雄**

On the Nitrogen Absorption of Liquid Iron Accompanying Carbon-Oxygen Reaction

Takao CHOJ, Makoto SHIMIZU, and Michio INOUE

Synopsis:

The effect of carbon-oxygen reactions on the rate of nitrogen absorption in liquid iron were studied under N_2-O_2 and N_2-CO_2 gas mixtures.

It was confirmed that the experimental results on the decarburization of liquid iron agreed well with those obtained by several investigators.

On the other hand, the simultaneous absorption of nitrogen in liquid iron shows a peculiar behavior as compared with the absorption without carbon-oxygen reaction at the interface. Namely, it was observed that the nitrogen concentration in liquid iron does not reach to equilibrium with nitrogen partial pressure in bulk gas phase, although the rate of nitrogen absorption in the initial period is rather rapid. This may be resulted from the decrease of nitrogen partial pressure at gas-metal interface due to the evolution of carbon monoxide from liquid iron. In this case, the nitrogen absorption may be controlled mainly by the transfer of nitrogen in liquid iron and also in gas phase.

When the oxygen concentration of gas phase becomes nearly 30 percent, the effect of the absorbed oxygen at the gas-metal interface becomes more predominant in nitrogen absorption than that of decrease of nitrogen partial pressure at interface. When liquid iron contains sulphur, the effect of the adsorbed sulphur at the interface may also be predominant similarly to the case of 30% O_2-N_2 gas mixture.

(Received Feb. 19, 1973)

1. 緒 言

一般に鋼材に含まれる窒素は製鋼造塊過程において溶鉄が気相から吸収したものが大部分と考えられ、従来よりこの点を考慮して種々の条件下における溶鉄の窒素吸収速度が研究されている^{1)~12)}。たとえば、溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす窒素分圧の影響はいうに及ばず、諸成分の影響もかなり明らかにされている。

一方、著者らは酸化性ガスと窒素との混合ガス、すなわち N_2-CO_2 、 N_2-H_2O および N_2-O_2 混合ガスからの窒素吸収速度を測定し、 CO_2 は窒素吸収速度に対して著しい影響を与えないが¹²⁾ 気相内の酸素はむしろこれを促進し、水蒸気は抑制することを明らかにした。なかでも溶鉄内の酸素が窒素吸収を抑制するという観点からみれば、気相内の酸素の影響は特徴的といえる。

ところで実際の製鋼過程における窒素の挙動をみると、溶鋼中の炭素濃度が高く、脱炭反応が激しい間には

むしろ脱窒反応が進行する。しかしながら、低炭素領域に達し、脱炭速度が低下するとともに、場合によつては溶鋼中の窒素濃度が逆に増加することさえ認められる¹³⁾。

一方、最近の著者らの研究によれば純酸素上吹転炉の火点はきわめて高温であるために、そこでの窒素吸収には溶鉄中酸素による抑制が期待されず、窒素分圧の低い数 10 mmHg p_{N_2} のもとにおいても窒素濃度はかなり増加することが予想されるが、このことは前述の脱炭末期の窒素濃度増加とも関連し重要なことといえよう。つまり溶鋼中に存在する窒素を除去することのむずかしい現在、この期間内の窒素吸収をできるだけ防止することにとくに注意を払わなければならない。

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和48年2月19日受付

** 名古屋大学工学部 工博

*** 三菱重工業(株)

それにもかかわらず、従来脱炭反応下における溶鉄の窒素吸収過程を取り扱った研究はわずかに新名、高見、浜中の研究¹⁰⁾を見るにすぎず、なお解明しなければならない問題も多い。

そこで本研究としてはこの点に注目し、比較的低炭素濃度の領域を対象とし、溶鉄の窒素吸収速度に及ぼすC-O反応の影響を測定することにした。また表面活性成分の影響を知るために硫黄を含む溶鉄の脱炭過程における窒素吸収速度についても測定することにした。

2. 実験装置および方法

実験装置および方法は既往の著者らの研究で用いたも

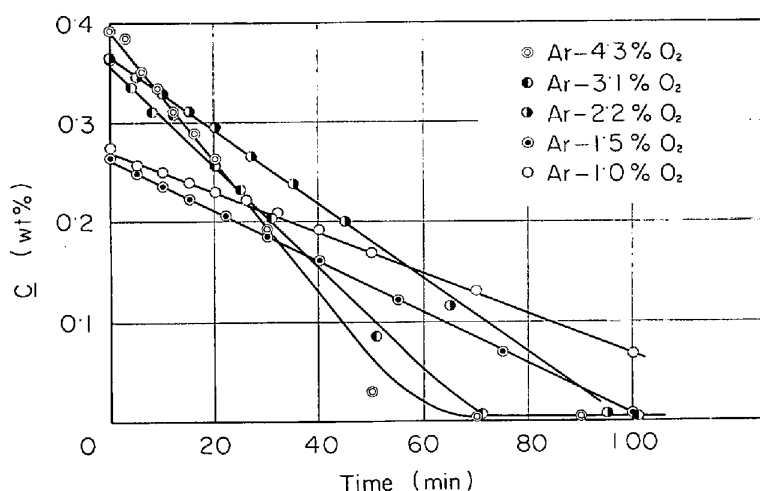


Fig. 1. Decarburization of liquid Fe-C alloy by Ar-O₂ gas mixtures at 1600°C.

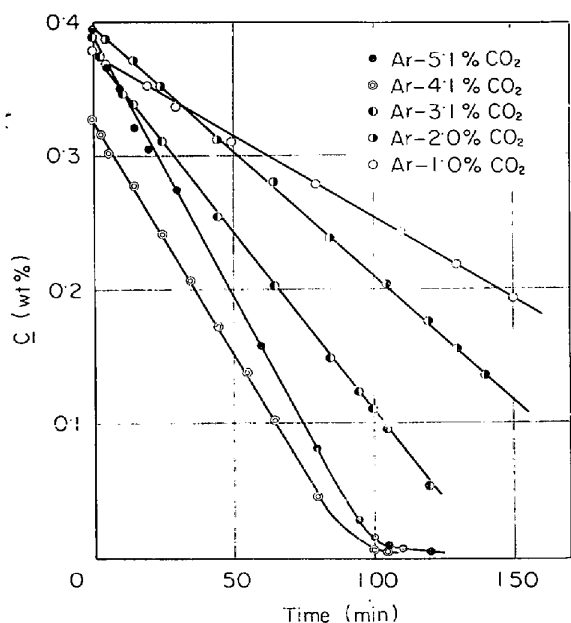


Fig. 2. Decarburization of liquid Fe-C alloys by Ar-CO₂ gas mixtures at 1600°C.

のと同様である¹¹⁾。すなわち、初期炭素濃度として0.4~0.25% Cを含む400gの試料を内径38mmのマグネシアるつぼに装入し、高周波誘導溶解した後、溶鉄表面上約15mmの位置のガス吹付管よりN₂-O₂(1~30% O₂)およびN₂-CO₂(1~30% CO₂)混合ガスを1 l/minで溶鉄表面に吹き付け、1600°Cの溶鉄の脱炭過程にむける窒素吸収速度を測定した。また、基本となる脱炭速度を明らかにするためにAr-O₂(1~4.3% O₂)およびAr-CO₂(1~5% CO₂)混合ガスによる脱炭速度をも測定した。なお、いずれの場合にもこれらの測定は溶鉄表面上に酸化物が出現しない範囲で行なつた。また試料の分析法としては窒素は水蒸気蒸溜法、酸素は真空溶融法、炭素は“クーロマチックC”、硫黄は燃焼法により行なつた。

3. 測定結果および考察

3.1 Ar-O₂ および Ar-CO₂ 混合ガスによる溶鉄の脱炭速度

本研究においては窒素吸収反応に及ぼすC-O反応の影響を明らかにすることが主目的であるが、まずC-O反応速度を正確に把握しなければならない。そこで、窒素吸収反応を伴わないAr-O₂およびAr-CO₂混合ガスによる脱炭速度を測定することにした。

その測定結果をそれぞれFig. 1およびFig. 2に示すが、いずれも0.1% C以上の炭素濃度範囲においては脱炭速度は炭素濃度に依存せず一定である。またFig. 1およびFig. 2の直線の勾配より得られる脱炭速度はFig. 3に示すように酸化性ガス分圧の上昇とともに上昇する。このような測定結果は高炭素領域における脱炭速度に関する従来の研究結果とよく一致し、本研究条件下においても律速段階は気相内

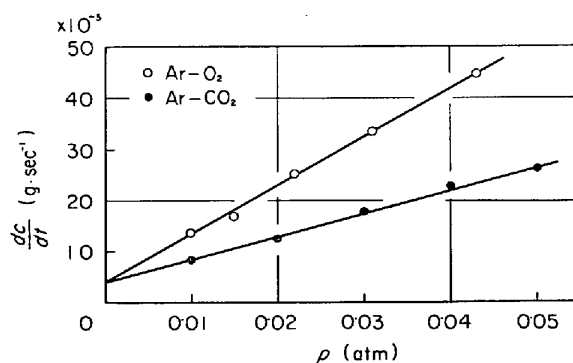


Fig. 3. Effects of the partial pressures of oxygen in Ar-O₂ gas mixtures and those of carbon dioxide in Ar-CO₂ gas mixtures on the rate of decarburization of liquid iron at 1600°C.

における酸化性ガスの移動過程と考えるとさしつかえない¹⁶⁾。

また Fig. 3 によれば Ar-O₂ 混合ガスによる脱炭速度は Ar-CO₂ 混合ガスの場合の約2倍も大きく、脱炭反応に対する両者の化学量論的關係が明瞭に示されている。

しかしながら、Fig. 3 より明らかなように脱炭速度と酸化性ガス分圧の両直線關係をガス分圧零に外挿してもいずれも脱炭速度が零とならず、溶鉄中の炭素とるつぼ材の MgO との反応を伴っている可能性がある。そこで純アルゴン雰囲気気下で溶解し、一定温度に保持された Fe-C 合金中の炭素濃度変化を測定した結果、Fig. 4 に示すように明らかに脱炭が起こっていることが認められた。しかもこのときの脱炭速度、 4.76×10^{-5} g/sec は前

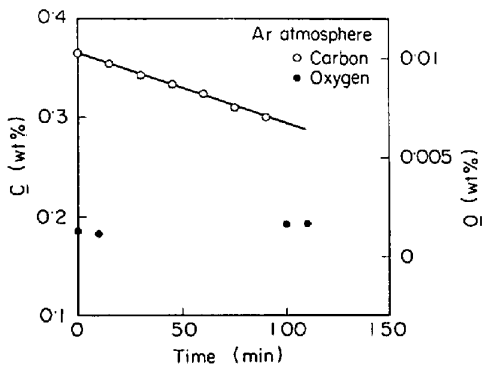


Fig. 4. Changes of the concentrations of carbon and oxygen in liquid Fe-C alloys melted in magnesia crucible under pure argon atmosphere at 1600°C.

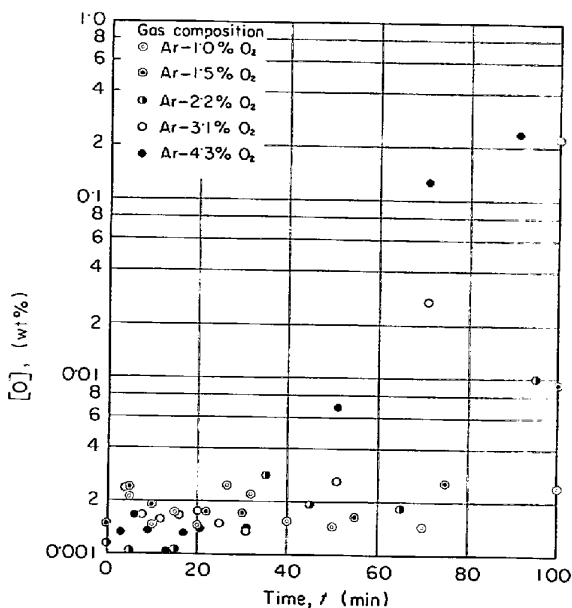


Fig. 5. Changes of the oxygen concentration in liquid iron during decarburization by Ar-O₂ gas mixtures at 1600°C.

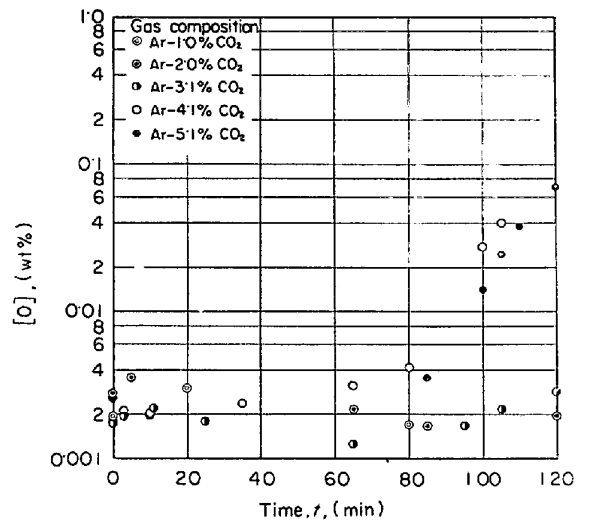


Fig. 6. Changes of oxygen concentration in liquid iron during decarburization by Ar-CO₂ gas mixtures at 1600°C.

述の外挿値の速度とよく一致している。したがって、両外挿値が一致することをも考えあわせると、外挿値が0にならない原因はるつぼ-メタル間反応によるとみることができる。

一方、溶鉄中の酸素濃度の経時変化のうち代表的なものとして Ar-O₂ 混合ガスの場合を Fig. 5 に、また Ar-CO₂ 混合ガスの場合を Fig. 6 に示した。これらの測定結果によれば、溶鉄中の炭素濃度が約0.1% C 以上ならば酸素濃度はきわめて低く、約0.003% O 以下でほぼ一定であるが、炭素濃度がこれ以下に低下するとともに酸素濃度はしだいに増加することがわかる。

3.2 N₂-O₂ 混合ガスによる脱炭および窒素吸収反応

3.1 で Ar-O₂ および Ar-CO₂ 混合ガスによる脱炭速度と酸素濃度の経時変化に関する基礎的知見を得たのでつぎに N₂-O₂ 混合ガス 1, 2, 4.3, 6.5, 8.6, 20, 30 %O₂ を用いて溶鉄の脱炭および窒素吸収速度を測定した。測定結果のうち代表的なものを Fig. 7(a)~(c) に示す。この結果によれば、脱炭速度は Ar-O₂ 混合ガスはよる場合と同様に約0.1% C 以上では溶鉄中の炭素濃度に依存しないが、これ以下ではしだいに炭素濃度に依存するようになる。また、0.1% C 以上における脱炭速度は酸素分圧の上昇とともに速くなる。

一方、窒素吸収過程をみると窒素吸収速度はかなり速く溶鉄中酸素濃度が低いので $f_N^O = 1$ とするが、 $C_S = 0.0448 \sqrt{p_{N_2}^{17}}$ および $e_N^C = 0.25^{18}$ より求めた平衡値(これを破線により示した)に急速に接近する。しかしながら、その平衡値そのものが、溶鉄の脱炭の進行とともにしだいに上昇するとはいえ、吸収開始約 10 min 以

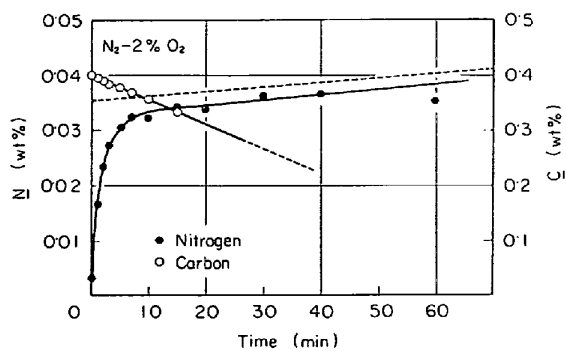


Fig. 7 (a)

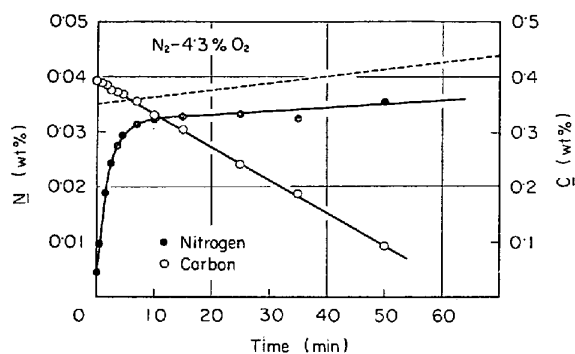


Fig. 7 (b)

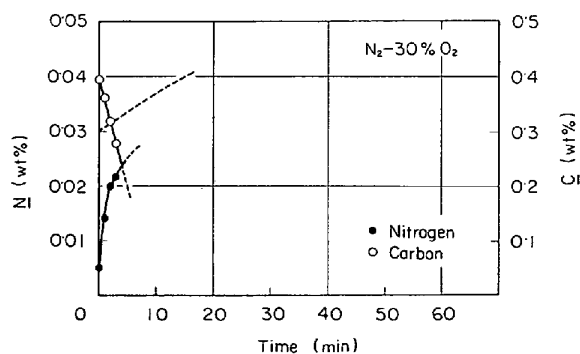


Fig. 7 (c)

Fig. 7. Nitrogen absorption during decarburization of liquid iron in N_2 - O_2 gas mixtures at $1600^\circ C$. The dotted line shows the estimated equilibrium value. (a) N_2 -2% O_2 , (b) N_2 -4.3% O_2 , (c) N_2 -30% O_2 .

後の窒素濃度はその平衡値に到達することなく平行に進行する。しかも平衡値と窒素濃度とのそのような開きは酸素分圧に上昇とともに増大している。

3.3 N_2 - CO_2 混合ガスによる脱炭および窒素吸収反応

N_2 - O_2 混合ガスによる場合と同様にして N_2 - CO_2 混合ガス (1, 2, 3, 4, 5, 9, 20, 30% CO_2) による溶鉄の脱炭および窒素吸収速度を測定した。その結果のうち代表的なものを Fig. 8(a)~(c) に示す。

脱炭反応については Ar - CO_2 混合ガスと同様であり、脱炭速度は約 0.1% C 以上で一定となり、これ以下でし

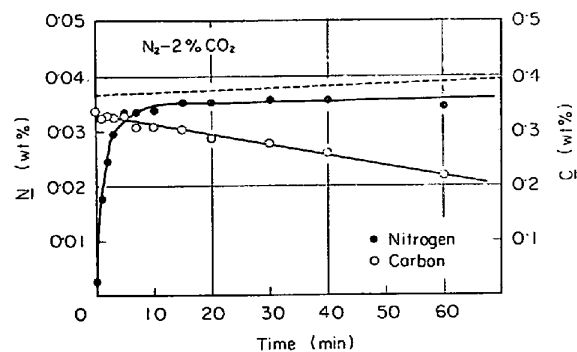


Fig. 8 (a)

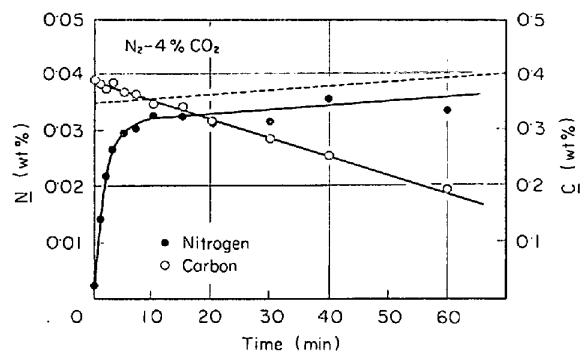


Fig. 8 (b)

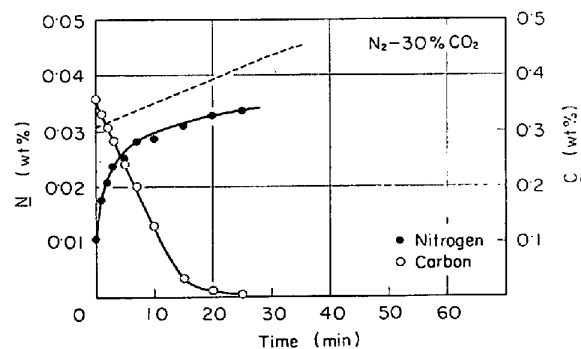


Fig. 8 (c)

Fig. 8. Nitrogen absorption during decarburization of liquid iron in N_2 - CO_2 gas mixtures at $1600^\circ C$. The dotted line shows the estimated equilibrium value. (a) N_2 -2% CO_2 , (b) N_2 -4% CO_2 , (c) N_2 -30% CO_2 .

だいに炭素濃度に依存するようになる。また Fig. 9 に示すように 0.1% C 以上における N_2 - CO_2 混合ガスによる脱炭速度は O_2 と CO_2 の窒素に対する化学量論的關係から予想されるごとく、 N_2 - O_2 混合ガスによる値の約 1/2 となる。しかも、いずれの場合にも脱炭速度は酸化性ガス分圧にほぼ比例し、0.1% O 以上における脱炭速度は気相内における酸化性ガスの移動過程によつて律速されるとみなされる。

また Fig. 3 および Fig. 9 の測定結果から明らかのように、 Ar - O_2 および Ar - CO_2 混合ガスによる速度よ

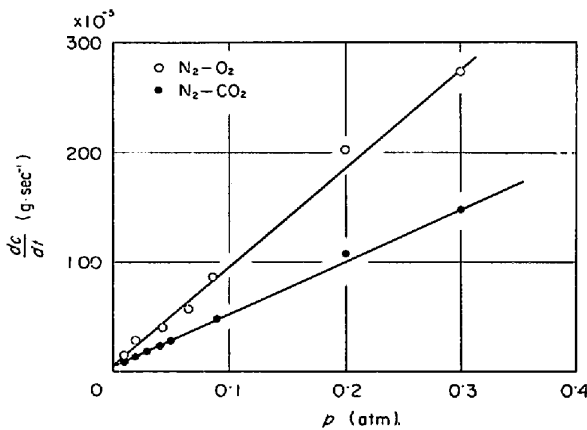


Fig. 9. Effect of the partial pressures of oxygen in N_2-O_2 gas mixtures and those of carbon dioxide in N_2-CO_2 gas mixtures on the rates of decarburization of liquid iron at $1600^\circ C$.

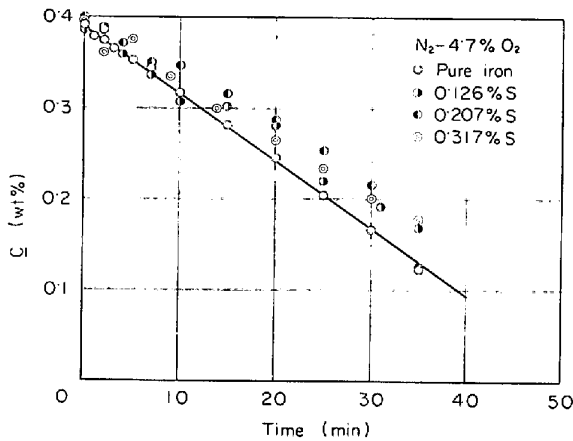


Fig. 10. Effect of sulphur on the rate of decarburization of liquid iron in $N_2-4.7\% O_2$ gas mixture at $1600^\circ C$.

り速く、窒素吸収の影響を受けることが明らかであり、後述する硫黄による影響と同様に気液界面の状態に窒素が微妙な影響を与えるものと考えられる。

一方、窒素吸収過程についても N_2-O_2 混合ガスによる場合と同様な測定結果をえた。すなわち、吸収初期の窒素吸収速度は速く、破線によつて示す平衡値に向かつて急速に接近する。しかしながら、約 10 min 後からの窒素濃度は気相と平衡する濃度と一定の間隔を保ちほぼ平行に上昇し、なおかつその間隔は CO_2 分圧の上昇によつて増大している。

3.4 硫黄を含む溶鉄の N_2-O_2 混合ガスによる脱炭と窒素吸収速度

溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす硫黄の影響の著しいことは周知の事実であるが、脱炭反応を伴う窒素吸収過程への硫黄の影響については明らかでない。そこで $N_2-4.7\% O_2$ 混合ガスを用いて硫黄を含む溶鉄の脱炭過程中に

おける窒素吸収速度を測定することにした。すなわち、この条件下における溶鉄を Fig. 10 に示すが、脱炭反応は硫黄を含まない場合よりやや遅く、前述の窒素の場合と類似した影響が見られる。

ところで従来の脱炭に関する研究をみても、高炭素領域における脱炭速度は気相内における酸化性ガスの移動過程によつて律速されるとするものが大多数の一致した見解であり、本研究においてもこれを認めた。しかしながら Fig. 10 の高炭素濃度領域の脱炭速度が同一実験条件にもかかわらず、硫黄さらには窒素の影響を受けることは、主たる律速過程が気相側の物質移動としても、硫黄や窒素の共存による溶鉄表面の状態変化を完全に無視できないことを意味している。

溶鉄の脱炭速度に及ぼす硫黄の影響については従来若干の研究がある。

後藤ら¹⁹⁾は脱炭速度に及ぼす硫黄の影響を認めていないが、F. N. STRELIZOV²⁰⁾および野村、森²¹⁾は炭素濃度の範囲は異なるが、その影響を認めている。また最近、K. C. SAHOO, D. N. GHOSH²²⁾によれば脱炭速度は低い酸化性ガス分圧では硫黄の共存によつて低下するが、高い分圧ではむしろ硫黄によつて速くなるという結果を報告している。

いずれにしても、脱炭速度が硫黄や窒素によつて低下することは気液界面に吸着するこれらが脱炭反応のための有効界面積を若干減少せしめることによると考えざるをえない。

一方、Fig. 11 に示すように、脱炭過程中の窒素吸収速度は脱炭を伴わない場合と同様に硫黄によつて著しく低下し、脱炭反応を伴う場合にも硫黄の表面活性成分としての効果は本質的に変わらないことがわかる。しかもこの場合にも窒素濃度は破線によつて示す平衡濃度に到

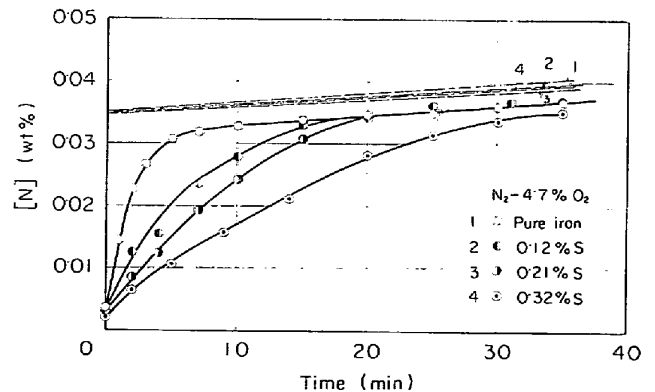


Fig. 11. Nitrogen absorption during decarburization of Fe-C-S liquid iron at $1600^\circ C$. The dotted line shows the estimated equilibrium value.

達していない。

また、窒素吸収速度に対する硫黄の影響は脱炭速度に対するよりも著しいといえるが、このことはこの硫黄濃度範囲における窒素吸収反応が主として化学反応律速であり、脱炭反応が物質移動律速であることによる。

4. 考 察

4.1 窒素吸収速度に及ぼす C-O 反応の影響

一般に溶鉄の窒素吸収速度は溶鉄中の酸素濃度に強く依存するので、脱炭過程の酸素濃度の挙動が重要である。しかしながら、本研究条件下では炭素濃度が 0.1% C に達する以前、つまり Fig. 5, および Fig. 6 に示す酸素濃度が低い間に窒素濃度は平衡値の近くに達し、主たる窒素吸収反応は終了している。したがって本研究における窒素吸収速度はきわめて速く、気液界面における化学反応というよりも溶鉄内における物質移動過程によつて律速されると考えられる。

このように考えるとたとえ脱炭過程の窒素吸収反応であつても反応自体は脱炭を伴わない場合と本質的に変わらないとみなされ、既往の研究⁶⁾と同様に 1 次反応速度式 Eq(1) を適用することができる。

$$dc/dt = (F/V)k_N(C_S - C) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 F : 気液界面積 (cm²), V : 溶鉄の体積 (cm³), k_N : みかけの物質移動係数 (cm/sec), C_S : 気相と平衡する窒素濃度 (wt%), C : 時間 t における窒素濃度 (wt%) を表わす。

Eq(1) の C_S の値は気相バルクの窒素分圧と平衡する濃度をひとまず考えるが、Fig. 7 (a)~(c) あるいは Fig. 8 (a)~(c) に示すように理論平衡値(破線)は脱炭の進行に伴い上昇することが明らかである。いまこの平衡値が時間に対して直線的に上昇し、Eq(2) によつて表わされるものと仮定する。

$$C_S = C_{S0} + kt \dots\dots\dots(2)$$

ここで k は定数であり、 C_{S0} は初期理論平衡値を表わす。Eq(2) を Eq(1) に代入すると

$$dc/dt = (F/V) \cdot k_N(C_{S0} + kt - C) \dots\dots\dots(3)$$

となり、Eq(3) を $t=0$ で $C=C_0$ の初期条件によつて積分すると、

$$\frac{C + k / \left(\frac{F}{V} k_N \right) - C_S}{C_0 + k / \left(\frac{F}{V} k_N \right) - C_{S0}} = \exp \left(- \frac{F}{V} k_N t \right) \dots\dots(4)$$

をうる。 k の値は理論平衡値の時間変化より近似的に得られるが、 k_N はただちに求めることができない。そこで Eq(4) に測定結果をあてはめ、これを最も適切に説明するような k_N の値を試行錯誤法によつて決定するこ

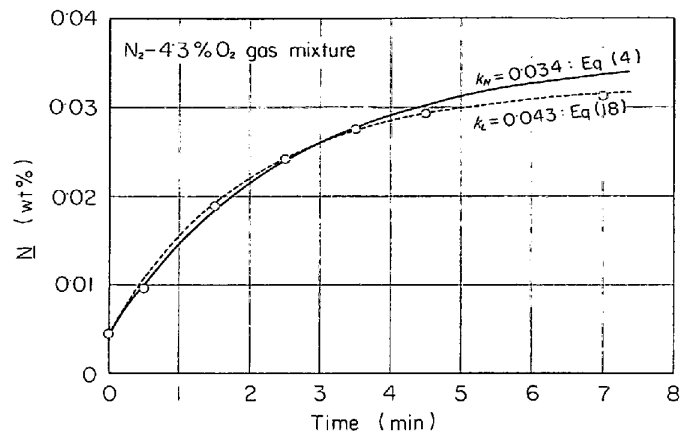


Fig. 12. Applications of Eq.(4) and Eq.(18) to the experimental results of nitrogen absorption during decarburization in N₂-4.3% O₂ gas mixture.

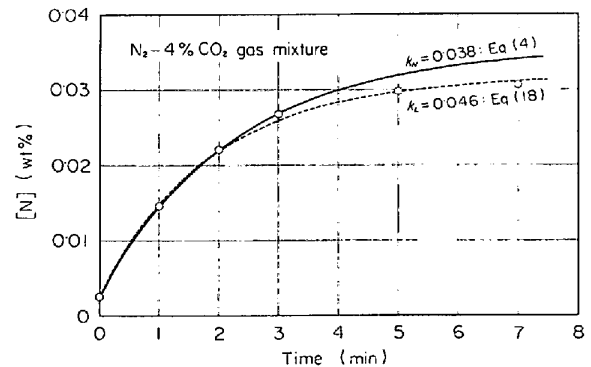


Fig. 13. Applications of Eq.(4) and Eq.(18) to the experimental results of nitrogen absorption during decarburization in N₂-4% CO₂ gas mixture.

とにした。ここで典型的な計算例として N₂-4.3% O₂ および N₂-4% CO₂ 混合ガスの場合をそれぞれ Fig. 12 および Fig. 13 に示すが、適切な k_N の値を選択すれば実線で示す、Eq(4) の理論曲線が窒素吸収のかなりの範囲を説明することがわかる。このことは他の混合ガスの場合についても同様である。なお図中の破線については後述する。

ところで、このようにして得た k_N の値を酸化性ガス分圧に対して示すならば Fig. 14 のごとくなる。それによれば、酸化性ガス分圧の上昇によつて k_N の値がやや低下することがわかる。したがって、脱炭を伴う場合の窒素吸収速度はたとえ溶鉄内の酸素濃度が低くとも、溶鉄内における窒素の拡散律速のみによつてあらわされるとは必ずしも言いまることができないことになる。

一方、Fig. 11 に示す硫黄を含む溶鉄の脱炭過程における窒素吸収過程についても $e^S_N = 0.007$, ($< 4\% S$)²³⁾

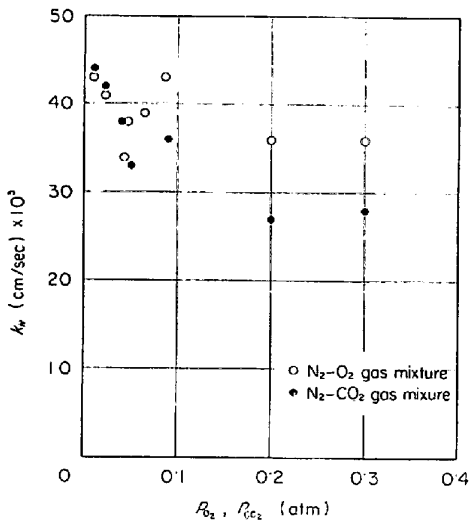


Fig. 14. Effects of partial pressures of oxygen and carbon dioxide on the apparent mass transfer coefficient of nitrogen, k_N .

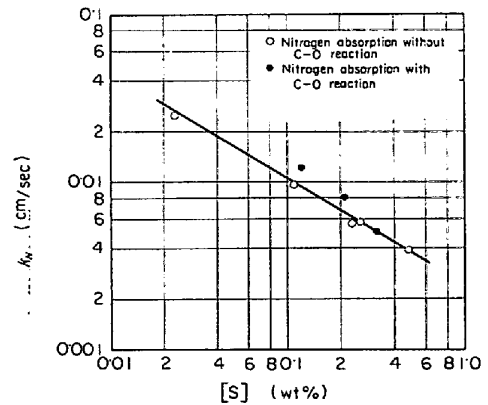


Fig. 16. Comparison of the effect of sulphur on the mass transfer coefficient of nitrogen absorption accompanying carbon-oxygen reaction with that without carbon-oxygen reaction.

がどのような原因によつて生ずるものであるかについて考察してみると、次のような点をあげることができる。

(A) C-O 反応による窒素吸収のための有効界面積の低下

まず脱炭反応が進行しているときの気液界面に注目すると窒素吸収のための site 数が C-O 反応によつて低下し、なおかつその低下の割合は脱炭反応速度の上昇とともに顕著になる。

(B) 界面における吸着酸素量の増大

脱炭反応が気相内物質移動から、しだいに界面反応あるいは液相内の炭素の移動過程によつて支配される割合が大きくなる場合に、この原因が考えられる。すなわちこの条件下では気液界面近傍で吸着酸素量が増大し、窒素吸収のための有効 site 数が C-O 反応というよりもむしろ吸着酸素によつて著しく低下する。

(C) 速い脱炭反応と遅い窒素吸収反応

たとえ窒素吸収反応が速い低酸素濃度であっても、脱炭反応速度が速いために連続的に上昇する理論平衡窒素濃度に窒素吸収反応が追いつくことができない。

(D) 脱炭反応に伴う CO ガス発生による界面窒素分圧の低下

脱炭反応が生ずれば当然のことながら、CO ガス発生によつて界面の窒素分圧は低下すると予想される。もしもこの界面窒素分圧の低下が著しいならば、たとえ溶鉄内の窒素濃度が界面分圧と平衡する濃度に達しても、見かけのうえでは気相バルクとの窒素平衡濃度には到達せず、しかも気相バルクから界面への窒素の移動過程も妨害されることになる。

これらのモデルのうち、(A)と(B)とは脱炭速度の律速過程に対応して互に関係をもっている。すなわち C-O 反応による有効界面積の低下は、酸素が炭素と結合し

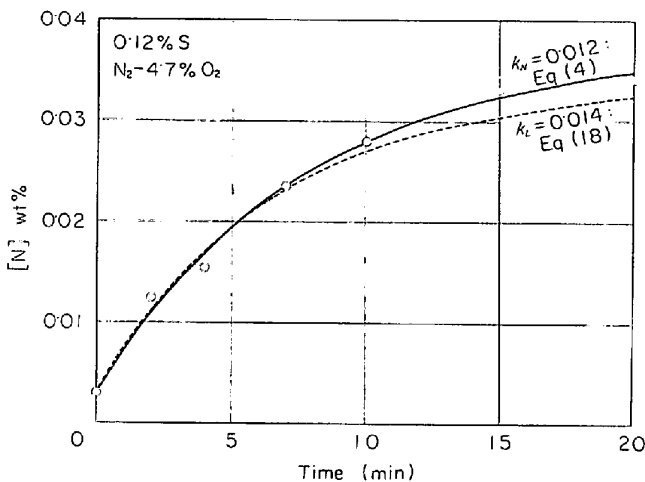


Fig. 15. Applications of Eq.(4) and Eq.(18) to the experimental results of nitrogen absorption during decarburization of Fe-C-S liquid iron in $N_2-4.7\% O_2$ gas mixture.

を用い、同様の手法により k_N の値を求めたが、Fig. 15 の例にみるように適切な k_N の値を選択すれば、Eq (4) は初期の吸収過程をほぼ説明するといえる。また Fig. 16 から明らかなように得られた k_N の値を脱炭を伴わない場合と比較すると、窒素吸収に対する硫黄の影響は若干緩和されるかのような傾向もみられるが、両者には本質的な相違を認めることができない。しかも窒素吸収速度に及ぼす硫黄の影響は C-O 反応に対するよりも大きいこともわかる。

4.2 C-O 反応に伴う吸収因子の変化

前記のように脱炭反応を伴う場合の窒素吸収過程は理論上の平衡濃度に到達せず、また k_N の値は気相中の酸素ポテンシャルの増加とともに低下する。これらの結果

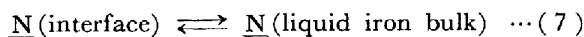
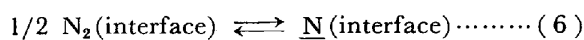
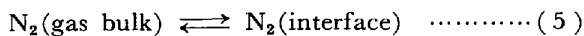
ているか、あるいは結合していないかには無関係に、気液界面に存在する酸素量に依存するとみなすとき、脱炭速度が気相内の酸化性ガスの移動過程によつて律速される条件下ではそのような酸素量は少ないと思われる。したがつて、この条件下においては(A)に示す C-O 反応による有効 site 数の低下は小さいと考えられる。

一方、(B)は脱炭速度が気液界面の化学反応あるいは溶鉄内の移動過程によつて律速され、吸着酸素が増大した場合に考えられるが、本実験ではそれは N_2 -30% O_2 混合ガスによる吸収結果のうち 3 min 以後の過程にあてはまるものとみなされる。また、同じ表面活性成分である硫黄によつて脱炭過程の窒素吸収速度が低下するという Fig. 11 の測定結果についても同様に説明されよう。

つぎに Fig. 7(a), (b)さらには Fig. 8(a), (b) の測定結果を取り上げ、(C)の原因を考えよう。すなわち、これらの測定結果によれば、吸収開始 30 min 経過後の窒素濃度が初期理論平衡窒素濃度にも達していない。これに反して、既報に示すように脱炭反応を伴わずしかも低酸素濃度の溶鉄の窒素吸収では、約 15 min 後に窒素濃度が平衡濃度にほぼ達することが明らかであり(C)の考え方は無理があるといえる。

一方、(D)の場合には実際に CO ガスが界面で発生しているのでより現実的であろう。そこで脱炭速度が気相内における酸化性ガス分子の移動過程によつて律速されると考えられる範囲内にかぎり、窒素吸収速度を(D)のモデルのもとに考察することにした。

いま窒素吸収過程を Eq(5), (6) および (7) によつて表わし、佐野ら²⁴⁾が銀の酸素吸収の解析で用いた混合律速モデルを応用し、解析を進める。



ここで、溶鉄内の酸素濃度は低いので、Eq(6)の過程は速く、Eq(5) および Eq(7) の過程によつて律速されるとみなす。このとき気相内および溶鉄内の窒素移動速度はそれぞれ Eq(8) および Eq(9) によつて表わされる。

$$n_g = Fk_g(p_{N_2} - p_{N_{2i}}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$n_L = Fk_L(Ce_i - C_b) \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 n_g , n_L : 気相内および溶鉄内の窒素の移動速度 (mol/sec), k_g : 気相内の物質移動係数 (mol/sec·cm²·atm), k_L : 溶鉄内の物質移動係数 (cm/sec), p_{N_2} , $p_{N_{2i}}$: 気相バルクおよび気液界面の窒素分圧 (atm), Ce_i , C_b : 気液界面および溶鉄バルクの窒素濃度 (mol/cm³), F : 気液界面積 (cm²) とする。

界面の窒素濃度と窒素分圧には Eq(10) の平衡関係が成立するものとする。

$$K = Ce_i / \sqrt{p_{N_{2i}}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

いま Eq(8) と Eq(9) が定常状態で進行するとみなし、Eq(1) の関係を代入すると、

$$n = n_g = n_L = F(k_g/K^2)(Ce^2 - Ce_i^2) \\ = Fk_L(Ce_i - C_b) \quad \dots\dots\dots (11)$$

をうる。Eq(11) で $k_g/K^2 = k_g'$ とし、 $k_L/k_g' = \beta$ とすると、

$$(Ce + Ce_i)(Ce - Ce_i) = \beta (Ce_i - C_b) \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。また Eq(12) を変換すると

$$\left[\frac{Ce}{\beta} (Ce + Ce_i) + C_b \right] \left/ \left[\frac{Ce + Ce_i}{\beta} + 1 \right] \right. = Ce_i \\ \dots\dots\dots (13)$$

をうる。一方、Eq(1) の窒素吸収速度は

$$n = Fk_N(Ce - C_b) \quad \dots\dots\dots (14)$$

となるので、Eq(11) と Eq(14) より

$$k_g'(Ce + Ce_i)(Ce - Ce_i) = k_N(Ce - C_b) \quad \dots\dots\dots (15)$$

をうる。(Ce - Ce_i) の Ce_i に Eq(13) を代入すると

$$k_N = k_g' \left/ \left[\frac{1}{\beta} + \frac{1}{Ce + Ce_i} \right] \right. \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる。ここで β と (Ce + Ce_i) の大小関係から、窒素吸収速度が Eq(8) あるいは Eq(9) のいずれに主として依存するかが決まる。つまり、 β が大きいときには Eq(16) は $k_N = k_g'(Ce + Ce_i)$ となるが、これを Eq(14) に代入し、さらにこのときに成立する $C_b \approx Ce_i$ の条件を用いるならば、Eq(8) を得る。一方、 β が小さいときには Eq(16) より $k_N = k_L$ をうるが、これを Eq(14) に代入し、この条件下で成立する $Ce_i \approx Ce$ を用いるならば、Eq(9) を示すことができる。

ところで、Eq(16) によつて窒素吸収過程を実際に解析するには何んらかの仮定あるいは近似をしなければならぬ。そこで、このモデルでは Eq(6) の過程は速いと仮定したので、まず界面窒素濃度は界面窒素分圧と平衡するとみなし、さらにその界面窒素分圧を近似的に決定し解析を進める。

すなわち Fig. 7(a), (b) および Fig. 8(a)~(c) において窒素濃度が理論平衡濃度に平行に増大し始める時間、ここではこれを吸収開始後約 10 min とみなすが、そのときの窒素濃度は界面窒素分圧と平衡するものと仮定し、界面分圧 $p_{N_{2i}}$ を決定することにした。つまり吸収開始 10 min 経過後の界面窒素濃度 Ce_i は脱炭の進行に伴つて上昇する窒素平衡濃度に等しいものと近似される。また、 $p_{N_{2i}}$ は一定であると仮定すれば吸収開始初期の界面の窒素平衡濃度も、そのときの炭素濃度および

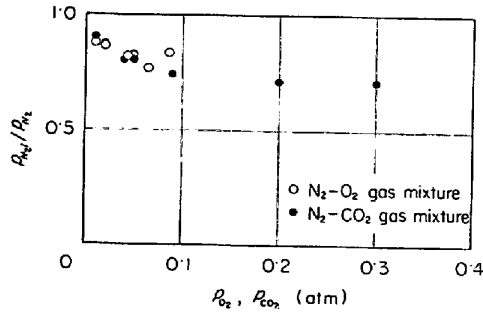


Fig. 17. Effects of partial pressure of oxygen and carbon dioxide on the interfacial partial pressure of nitrogen.

Sieverts の法則から求めることができる。

ところで、Fig. 17 では、10 min 経過後の窒素濃度の値から概算した p_{N2i} の値を p_{N2i}/p_{N2} によつて示すが、 p_{N2i} は p_{O2} あるいは p_{CO2} の上昇によつてしだいに低下することがわかる。一方酸化性ガス分圧を零に外挿しても p_{N2i}/p_{N2} の値は若干 1 より小さくなるはずである。それは溶鉄中の炭素とつぼとの反応に起因する CO ガスの発生によつて窒素分圧が低下するとみることができるからである。

次にこのような界面窒素分圧より得られる界面平衡濃度 C_{ei} を用いて、まず k_L の値を算出してみよう。すなわちこのときの界面の平衡濃度も Eq(2) と同様に Eq(17)

$$C_{ei} = C_{e_{O_2}} + k_i t \dots\dots\dots (17)$$

によつて近似することができるものとする。これを Eq(9) より得られる Eq(9)'

$$dCb/dt = (F/V) \cdot k_L (C_{ei} - C_b) \dots\dots\dots (9)'$$

に代入し、積分すると Eq(4) と同様な Eq(18)を得る。

$$\frac{Cb + k_i / [(F/V) \cdot k_L] - C_{ei}}{Cb_0 + k_i / [(F/V) \cdot k_L] - C_{e_{O_2}}} = \exp[(-F/V) k_L t] \dots\dots\dots (18)$$

ただし、 C_{b_0} および $C_{e_{O_2}}$ は初期バルク濃度および初期界面平衡濃度を示す。Eq(18) の k_L の値は、 k_N の決定の場合と同様に測定結果を最もよく満足するような k_L の値を試行錯誤法によつて選択して求めた。Fig. 12 および Fig. 13 の破線はこの例を示す。すなわち、このような計算による破線は k_N に関する実線よりもいずれも測定結果を良く、しかも高窒素濃度まで満足することが明白である。したがつて、界面窒素分圧は気相バルクより低く、なおかつ吸収 10 min 経過後の窒素濃度は界面分圧にほぼ平衡するとして概算した界面分圧および吸収モデルが適切であるといえよう。また、このようにして得た k_L の値は Fig. 18 に示すように、ガス分圧にほとんど依存しない。このことは液相内の窒素の移動過程に気相が影響を及ぼさないという当然の結果を示すものである。なお $k_L = 50 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ の値はさきに

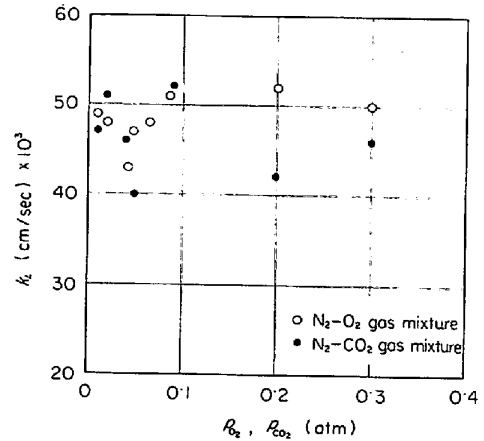


Fig. 18. Effects of partial pressures of oxygen and carbon dioxide on the mass transfer coefficient of nitrogen in liquid iron, k_L .

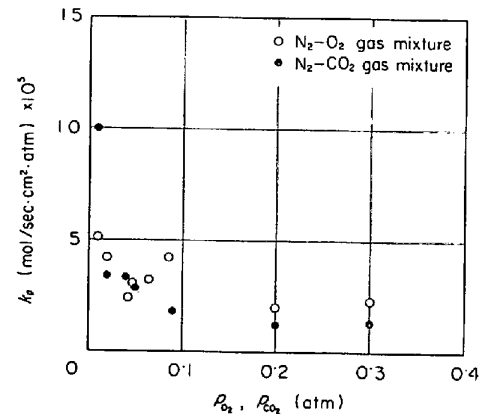


Fig. 19. Effect of partial pressures of oxygen and carbon dioxide on the mass transfer coefficient of nitrogen in gas phase, k_g .

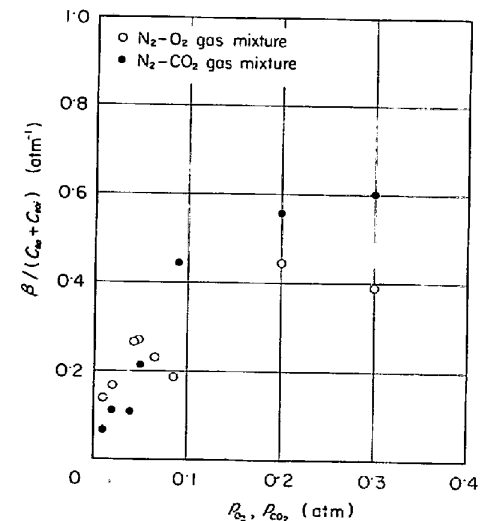


Fig. 20. Relationship between $\beta / (C_{e_0} + C_{e_{O_2}})$ and partial pressures of oxygen and carbon dioxide.

脱酸成分を含む溶鉄の窒素吸収速度から推測した純鉄の k_N の値⁶⁾ とほぼ一致するが、これは注目すべきことであ

る。

一方, Eq(16) から気相内の窒素の移動に関する k_g の値を吸収初期について求めると, k_g の値は Fig. 19 に示すように p_{O_2} あるいは p_{CO_2} の上昇によつて低下し, 気相内における抵抗がしだいに増大することがわかる。

また, 脱炭過程における溶鉄の窒素吸収過程が, 主として Eq (5) かあるいは Eq (7) のいずれによつて支配されるかを判断するために, Eq (16) の β と $(C_{eO} + C_{eO_i})$ の大きさを吸収初期について比較してみよう。Fig. 20 によれば, $\beta/(C_{eO} + C_{eO_i})$ の値は p_{O_2} あるいは p_{CO_2} の上昇により増大するが, それは Fig. 17 の $p_{N_2 i}/p_{N_2}$ より求められる $(C_{eO} + C_{eO_i})$, Fig. 18 の k_L および Fig. 19 の k_g の値の挙動からみて, k_g の値の低下が最も著しく影響することによる。すなわち, 窒素吸収反応は主として Eq (7) の過程によつて支配されるとしても, p_{O_2} や p_{CO_2} の上昇とともに Eq (5) の過程もしだいに無視できなくなることが理解される。

ところで, Fig. 7(c) より明らかなように 0.3 atm p_{O_2} の場合には, この分圧以下でみられたような理論平衡濃度と平行に進行する窒素濃度範囲がない。したがつて, この場合の窒素吸収反応には吸収のごく初期の間を除き, 界面窒素分圧の低下以外にはほかの影響を考えなければならない。その影響とは気相内の酸素ポテンシャルの増大に伴う吸着酸素の増大, つまり(B)の場合に考えた影響である。このときには Eq (6) の過程は速く, 平衡状態にあるとした先の仮定も成立しないので, すでに選択した k_N および k_L の値はごく初期の間を除き適用できなくなる。すなわち Fig. 21 より明らかなように実線および破線は約 2 min 経過後には測定結果を満足し

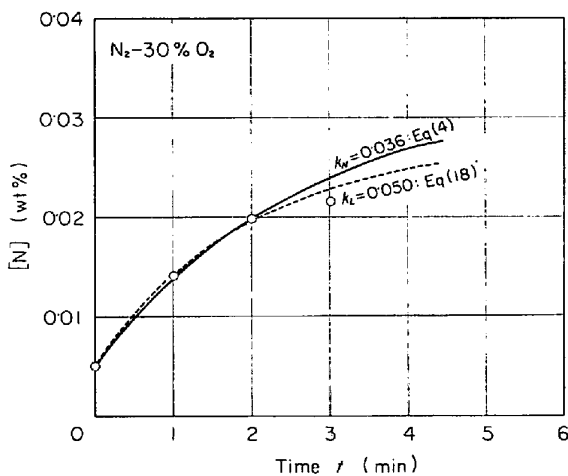


Fig. 21. Applications of Eq.(4) and Eq.(18) to the experimental results of nitrogen absorption during decarburization in N_2 -30% O_2 gas mixture.

なくなる。

一方, 硫黄を含む溶鉄の脱炭過程における窒素吸収についても(B)の過程がほかに比較して重要である。すなわち, Fig. 15 より明らかなように Eq (4) をあてはめた実線 (k_N) は Eq (18) の破線 (k_L) よりも測定結果をよく満足し, 硫黄を含まないときと異なつた傾向を示す。したがつて, このときの窒素吸収反応は前述のごとき界面窒素分圧の低下よりも界面に吸着する硫黄の影響を強く受けるといえる。ただし, このときの k_L の算出に必要な界面窒素分圧は硫黄を含まないときの同じ組成の混合ガスによる測定結果から求めた。

このように溶鉄内の窒素濃度が平衡濃度に達しえない理由としては, 表面活性成分の挙動と密接に関係し, その吸着量が少ないときには界面の窒素分圧の低下, 多いときには化学反応速度そのものの低下が主因となる。

なお k_N および k_L の算出のための Eq (4) および Eq (18) の測定結果への適用には名古屋大学大型計算機 FACOM 230-60 を使用した。

5. 結 言

溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす C-O 反応の影響を明らかにするために $Ar-O_2$, $Ar-CO_2$, N_2-O_2 および N_2-CO_2 混合ガスを用いて脱炭および窒素吸収速度を測定した結果, 次の結論をえた。

(1) 0.1% C 以上の炭素濃度範囲における溶鉄の脱炭速度は炭素濃度に依存せず, 気相内における酸化性ガス成分の移動過程によつて律速されるとする従来の多くの研究結果とよく一致した。また, この炭素濃度以下ではしだいに炭素濃度に依存し, 律速過程が化学反応あるいは溶鉄内の物質移動過程に変化するとみなすこともできた。

(2) C-O 反応を伴う場合の溶鉄の窒素吸収速度は溶鉄内の酸素濃度が低い間はかなり速い。一方, 吸収開始約 10 min 経過後の窒素濃度は脱炭とともに上昇する窒素平衡濃度に平行に増大し, その平衡濃度には決して到達することがない。これは脱炭によつて生じた CO ガスが界面の窒素分圧を低下せしめることに主として原因し, 10 min 経過後の窒素濃度はその界面窒素分圧と平衡すると仮定することにより測定結果を適切に説明することができる。また, このときに得られる気相内における窒素の移行に関する k_g の値は p_{O_2} あるいは p_{CO_2} の上昇とともに低下し, しだいに抵抗が増大することが明らかになつた。

一方, 30% O_2-N_2 混合ガスの場合および硫黄を含む溶鉄の場合には界面の窒素分圧の低下の影響もさること

ながら、界面に吸着する酸素あるいは硫黄による影響が大きいことが明らかである。

(3) 溶鉄の脱炭速度が気相内の酸化性ガスの移動過程によつて律速されるとしても、硫黄を含む溶鉄の脱炭速度はこれを含まないときよりも低下した。それはおそらく気液界面の硫黄が脱炭のための有効界面積を低下することによると考えられる。

最後に本研究の遂行にあたり協力いただいた当研究室の佐々健介教務員ならびに沢村保技官に感謝します。

文 献

- 1) *L. von BOGDANDY, G. SCHMOLKE, and I. N. STRANSKI*: Z. Elektrochem, 63(1959), p. 758
- 2) *W. A. FISCHER and A. HOFFMANN*: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 215, 33 (1962), p. 583
- 3) *H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. HEINEMANN*: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 593
- 4) *P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN*: Mem. Sci. Rev. Mét., 60(1963), p. 143
- 5) *R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT*: Trans. Met. Soc. AIME, 277(1963), p. 844
- 6) 長隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393, 54(1968), p. 19
- 7) *M. INOUE and T. CHOH*: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 134
- 8) 長隆郎, 岡村正義, 井上道雄: 鉄と鋼, 55 (1968), p. 1176
- 9) *R. G. MOWERS and R. D. PEHLKE*: Met. Trans., 1(1970), p. 51
- 10) *T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE*: Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), Part. I p.548
- 11) *K. SHIMMYO and T. TAKAMI*: Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), Part I, p. 543
- 12) 長隆郎, 久世富士夫, 井上道雄: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 372
- 13) 池田隆果, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 53(1967), p. 294
- 14) 長隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 58(1972)11, S.102
- 15) 新名恭三, 高見敏彦, 浜中一男: 鉄と鋼, 54 (1968)3, S.122
- 16) たとえば, 野村宏之, 森一美: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1468
- 17) 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), 日本学術振興会第19委員会編, 日刊工業新聞社, p. 157
- 18) *R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT*: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 1088
- 19) 後藤和弘, 雀部実, 川上正博, 染野檀, 松下幸雄: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1007
- 20) *F. N. STRELIZOV*: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met., (1969), p. 71
- 21) 野村宏之, 森一美: 鉄と鋼, 58(1972), p. 29
- 22) *K. C. SAHOO and D. N. GHOSH*: JISI, 210 (1972), p. 406
- 23) 不破祐, 万谷志郎, 石井不二夫: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1834
- 24) 佐野正道, 森一美, 松島美継, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254