

## 論 文

UDC 669.046.517 : 669.786 : 669.014.6 : 669.1-404

## 溶鉄の脱窒素速度について\*

萬谷志郎\*\*・篠原忠広\*\*\*

戸崎秀男\*\*\*\*・不破 祐\*\*

## Reaction Rate of Nitrogen Desorption from Liquid Iron and Iron Alloys

Shiro BAN-YA, Tadahiro SHINOHARA,

Hideo TOZAKI, and Tasuku FUWA

## Synopsis:

The rate of nitrogen removal from liquid iron and iron alloys containing oxygen, sulphur, silicon, carbon, nickel, and chromium, respectively, was studied at 1 600°C using argon as a carrier gas. The results obtained are as follows:

1. The reaction of nitrogen removal is of the second-order, and it is considered that the chemical reaction on the surface of the liquid iron is the rate-determining step. The rate of the reaction,  $2\text{N}(\text{in liquid iron}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{gas})$ , is expressed by the following equation:

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} k_2' [\%N]^2$$

where,  $A$  and  $V$  are the surface area and the volume of liquid iron.

2. The activation energy of the nitrogen removal reaction is 35.2 K cal.

3. The surface active elements decrease the rate markedly, and the effects of other alloying elements on the rate depend on the effect of the activity of nitrogen in the liquid iron. A mechanism of nitrogen removal from liquid iron is proposed to describe the rate of reaction quantitatively by considering the effect of the absorption of the surface active elements. The apparent rate constant,  $k_2'$  is expressed as follows at 1 600°C:

$$k_2' = 0.974 f_N^2 \left( \frac{1}{1 + 28.4[\%O] + 5.34[\%S]} \right)^2$$

where  $f_N$  is the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

(Received Jan. 11, 1974)

## 1. 結 言

製鋼過程における窒素の挙動を知るためには、溶鉄の窒素飽和溶解度はもちろん、窒素の溶解および放出に関する反応機構や速度論的研究が必要である。従来溶鉄への窒素溶解速度については、PEHLKEとELLIOTT<sup>5)</sup>や長・井上<sup>6)</sup>らを始めとして、2, 3の研究<sup>1)~4)</sup>により報告が提出されてきた。これらによると、溶解速度はガス-メタル界面層付近における窒素の物質移動により律速され、酸素、硫黄などの表面活性元素は溶解速度を著しく遅延せしめることが知られている。しかし、その反応機構などについてはなお不明の点が多く、さらに十分な理解を深めるためには逆反応、すなわち溶鉄からの窒素放出反応を研究する必要がある。

本研究はアルゴンをキャリア-ガスとして溶鉄の窒素放出速度を測定し、共存元素として酸素、硫黄などの表

面活性元素、合金元素として珪素、炭素、クロム、ニッケルなどの影響を検討した。さらに窒素放出速度についてこれまで行なわれてきた2, 3の研究結果と比較し、反応機構について考察を行なったものである。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

装置は反応管およびガス精製装置よりなる。Fig. 1に反応管の概略を示した。キャリア-ガスとして使用したアルゴンは500°~550°Cに加熱したマグネシウムチップおよび800°Cに保つたスポンジチタンを通して酸素

\* 昭和42年10月, 昭和44年10月, 昭和45年4月本会講演大会にて発表

昭和49年1月11日受付

\*\* 東北大学工学部 工博

\*\*\* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

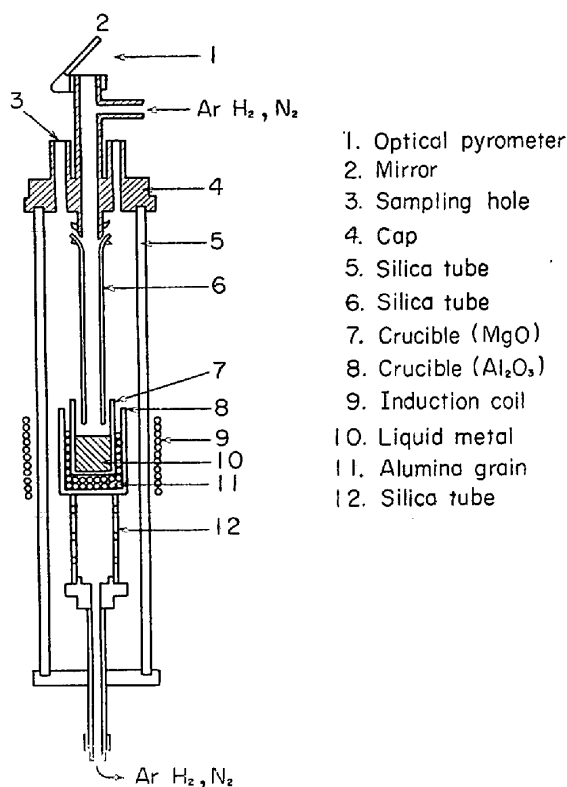


Fig. 1. Schematic diagrams of apparatus.

を除去した。窒素は苛性カリ溶液を入れた電解槽中に導き、 $5\sim 6\text{ ml/min}$  の電解水素を添加し、 $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$  に加熱したパラジウムアスベスト中を通した後、さらに $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$  に保った酸化銅中に導いて過剰の水素を除去、乾燥剤を通して反応管に導入する。

溶解用加熱炉には 10KVA 真空管式高周波炉を用い、温度測定は光高温計によつた。光高温計は純鉄および鉄-炭素共晶二元合金の融点 ( $1536^\circ\text{C}$ ,  $1153^\circ\text{C}$ ) により補正した。反応管は内径 87 mm, 外径 103 mm, 長さ 500 mm の不透明石英製であり、上下に黄銅製水冷キャップを取りつけ、導入ガスは上部キャップに連結した内径 20 mm, 長さ 250 mm の不透明石英管を通して上方より溶鉄表面に導く。使用したるつぼは内径 46~48 mm, 外径 55 mm, 高さ 100 mm の市販のマグネシアるつぼである。

## 2.2 使用材料

溶解用純鉄試料としては、市販の板状電解鉄約 500 g を 1 回に使用した。そのおもな不純物は、 $\text{C}=0.005\%$ ,  $\text{Si}=0.001\%$ ,  $\text{Mn}=0.007\%$ ,  $\text{S}=0.005\%$ ,  $\text{P}=0.003\%$ ,  $\text{Cu}=0.001\%$ ,  $\text{O}=0.05\%$  である。添加剤として酸素および硫黄は実験室で作製した酸化鉄および硫化鉄を用い、炭素は高純度黒鉛 (99.8% C), 珪素は金属珪素 (98.9% Si), クロムは金属クロム (99.8% Cr), ニッケルはモンドニッケル (99.9% Ni) を用いた。

## 2.3 実験方法

電解鉄試料約 500 g をマグネシアるつぼ中に装入し、アルゴン  $300\sim 500\text{ ml/min}$ , 水素  $100\sim 200\text{ ml/min}$  の混合ガスを 1 hr 反応管内に通じて反応管内雰囲気を十分置換した後、高周波炉により試料を加熱溶解する。試料が溶解した後、反応管下部キャップを操作してつぼ支持台を上下させ、ガス導入管先端と溶鉄表面間の距離を  $2\sim 3\text{ mm}$  になるよう調整する。この操作は試料採取後にも行なつて、実験終了までこの間隔を保持する。試料温度が所定の測定温度に達した後、アルゴンを止め、水素雰囲気 ( $100\sim 200\text{ ml/min}$ ) 中にて  $1\sim 2\text{ hr}$  溶解して溶鉄中の酸素を十分に還元除去する。次いで溶解雰囲気を窒素に切り換え、窒素流量  $150\sim 200\text{ ml/min}$  にて  $1.5\sim 2\text{ hr}$  測定温度にて溶解する。合金元素を添加し、さらに  $0.5\sim 1\text{ hr}$  保持して十分窒素を溶解せしめて測定準備を完了する。

次に窒素をアルゴンに切り換え、測定条件により一定流量のアルゴンを溶鉄表面に吹きつけて脱窒反応を行なわしめる。溶鉄の窒素分析用試料はアルゴン切り換えより  $2\sim 10\text{ min}$  ごとに上部キャップの試料採取口より、内径 3 mm の不透明石英管を挿入して採取し、直ちに水中に急冷する。1 回の試料採取量は  $3\sim 7\text{ g}$  であり、1 系列の測定終了まで  $40\sim 70\text{ g}$  を吸引採取した。測定温度は大部分が  $1600^\circ\text{C}$  であり、脱窒反応進行中の温度保持には十分注意を払つた。

急冷試料の窒素定量は水蒸気蒸溜-吸光光度法によつた。また酸素は真空溶融法、硫黄、珪素は重量法、炭素は燃焼重量法、クロムは過マンガン酸カリ滴定法によつた。またニッケルは溶解の前後でほとんど変化しないので、分析によらず配合値をそのまま使用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 脱窒素反応の反応次数

以上の方法により、測定温度  $1600^\circ\text{C}$ , アルゴン流量  $1050\sim 1100\text{ ml/min}$  にて脱窒反応速度を測定した場合の、溶鉄中窒素濃度の変化と反応時間の関係につき、2, 3 の実測例を Fig. 2 に示す。溶鉄中窒素濃度は反応開始後 10 min 程度までは迅速に低下し、その後減少量はしだいに低下し、30 min 以後はほぼ一定値に達して脱窒素速度は無限に遅くなる。また窒素吸収反応でも指摘されているように、溶鉄中酸素は脱窒素反応にも著しい影響をおよぼし、酸素量が多くなる程反応速度は遅くなることが推測される。

従来溶鉄の窒素吸収速度については、ガス-メタル境界層付近における物質移動が律速段階であり、一次反応

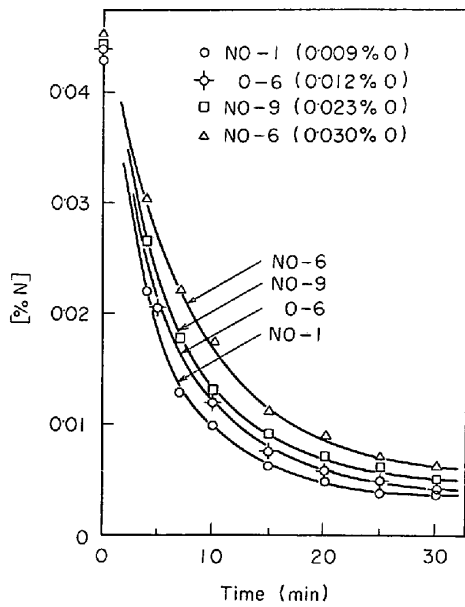


Fig. 2. Desorption curves of nitrogen in Liquid iron at 1600°C.

で示されることが多くの研究者<sup>1)~6)</sup>により支持されてきたが、脱窒素反応についても同様の考察を進めてみた。すなわち、本研究における測定条件下では、次の5つの素過程に分けて脱窒反応を考えることができる。

- A) メタル相中における窒素原子の移動。
- B) ガス-メタル界面溶鉄側境界層における窒素原子の移動。
- C) ガス-メタル界面における窒素分子生成(界面化学反応)。
- D) ガス-メタル界面ガス側境界層における窒素分子の移動。
- E) ガス相(キャリアガス)中における窒素分子の移動。

上述5過程の中で最も遅い過程が律速段階として反応速度を左右する重要な意味をもつ。

ところで本研究のように比較的少量の鉄を高周波炉にて溶解している状態では、溶鉄相は完全攪拌で濃度均一な溶体と考えられ、A)の過程は律速段階とはなりえないものと思われる。過程D)とE)はキャリアガスの流量に影響され、アルゴン流量の低い測定範囲では、これらの過程が律速段階となるおそれがある。それゆえ、アルゴン流量と脱窒速度の関係について測定した。その結果は次の項で詳しく述べるが、アルゴン流量 900 ml/min 以上の範囲では、脱窒速度はアルゴン流量に無関係に一定値を示す。したがって本研究では脱窒速度がアルゴン流量に影響されない範囲 1050~1100 ml/min で行なっており、D)とE)の過程は律速段階とはならない。

以上の事項よりB)またはC)のいずれかが律速段階と考えられるが、今、B)の過程すなわちメタル側境界層における窒素原子の移動が律速段階であると仮定すれば脱窒速度は次式のようになる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} k_1' \{[\%N] - [\%N]_s\} \quad \dots\dots (1)$$

ここで [%N] : 時間  $t$  (sec) における溶鉄中窒素濃度 (wt%)

[%N]<sub>s</sub> : ガス-メタル界面の溶鉄中窒素濃度 (wt%)

$k_1'$  : 見かけの速度定数 (cm/sec)

$A$  : ガス-メタル界面の面積 (cm<sup>2</sup>)

$V$  : 溶鉄の体積 (cm<sup>3</sup>)

本研究では十分な量のアルゴンを流しているので [%N]<sub>s</sub>=0 とすることができる。(1)式を積分し、反応時間  $t=0$  の時の溶鉄中窒素濃度を [%N]<sub>i</sub> とすれば(2)式を得る。

$$\ln \frac{[\%N]_i}{[\%N]} = \frac{A}{V} k_1' t \quad \dots\dots (2)$$

上式において  $\ln[\%N]_i$  は測定の初期条件によつて決まる定数であるから、測定結果が(2)式を満足している場合には  $-\ln[\%N]$  と  $\frac{A}{V} t$  は直線関係で示される。

Fig. 2 の測定結果を(2)式に従い、 $\log[\%N]$  と  $\frac{A}{V} t$  の関係で図示したものが Fig. 3 である。同図よりわかるように直線関係は得られず、従来溶鉄の窒素吸収速度について支持されてきた溶鉄側境界層における物質移動が律速とする考えとはまったく異なった結果を得た。

つぎにC)の過程、すなわちガス-メタル界面における窒素分子の生成反応が律速段階であると仮定すれば、脱窒速度は次式によつて示される。

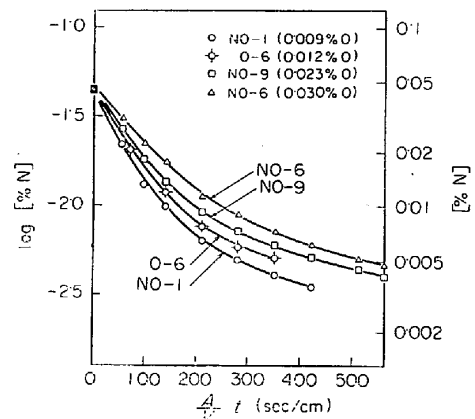
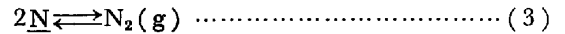


Fig. 3. Relation between  $\frac{A}{V} t$  and  $\log [\%N]$ .

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \{ \overset{\rightarrow}{k_2'} [\%N]^2 - \overset{\leftarrow}{k_2'} P_{N_2} \} \dots \dots \dots (4)$$

ここで  $[\%N]$  : 時間  $t$  (sec)における溶鉄中窒素濃度 (wt%)

$P_{N_2}$  : ガス相中窒素分圧 (atm)

$\overset{\rightarrow}{k_2'}$  : 脱窒反応における正反応速度定数 (cm/%・sec)

$\overset{\leftarrow}{k_2'}$  : 脱窒反応における逆反応速度定数 (%・cm/atm・sec)

$A, V$  : 溶鉄の表面積 (cm<sup>2</sup>) と体積 (cm<sup>3</sup>)

本研究においては  $P_{N_2} = 0$  とすることができるから、反応時間  $t=0$  の時の溶鉄中窒素濃度を  $[\%N]_i$  とすれば、(4)式を積分して次式を得る。

$$\frac{1}{[\%N]} - \frac{1}{[\%N]_i} = \frac{A}{V} k_2' t \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $\overset{\rightarrow}{k_2'} = k_2'$  とおいている。

前述と同様に Fig. 2 の結果を (5) 式に従って、 $1/[\%N]$  と  $\frac{A}{V} t$  の関係で図示すれば Fig. 4 のようになり、きわめてよい直線関係が得られる。同様の関係は後述するように、種々の合金元素を添加した系についても成立しており、脱窒反応速度は 2 次反応で表わすことができ、ガス-メタル界面における化学反応が律速段階であると推論できる。溶鉄からの脱窒素反応速度が 2 次反応で示されることは著者らにより初めて提案されたことであるが、そのあとに行なわれた鈴木・森・伊藤<sup>7)</sup>、姉崎・清水・盛<sup>8)</sup>やその他の測定者<sup>9)~13)</sup>によっても確認されている。

なおここで用いた  $A$  の値は溶鉄表面を平面とみなして

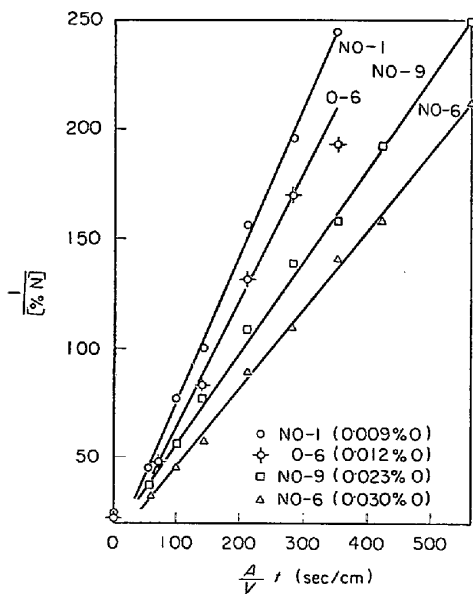


Fig. 4. Relation between  $\frac{A}{V}t$  and  $\frac{1}{[\%N]}$ .

るつぼ断面積より計算した値を、 $V$  は A. D. KIRSCHENBAUM と J. A. CAHILL<sup>14)</sup> らのアルキメデス法により溶鉄の密度測定をした結果を用いて試料重量より計算した値を使用した。

3.2 キャリヤーガス流量の影響

本研究における測定条件のもとで脱窒反応を 5 過程に分けて考えると、既述のように過程 D) と E) はキャリヤーガス流量によつて著しく影響される。それゆえはじめに脱窒速度におよぼすキャリヤーガス流量の影響について検討した。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は脱窒反応を 2 次反応として取扱つた (5) 式の見かけの速度定数  $k_2'$  とアルゴン流量の関係を図示したものであり、キャリヤーガス流量約 900 ml/min 以上では  $k_2'$  はアルゴン流量に無関係に一定値を示す。したがつてキャリヤーガス流量 900 ml/min 以上では反応速度はキャリヤーガス流量に無関係になり、過程 D) と E) を律速段階から除いて考えることができる。しかしキャリヤーガス流量 1300/min 以上ではアルゴン中の微量酸素の除去が十分ではなく、測定中の溶鉄中の酸素が幾分増加する傾向にあるので、本研究では 1050~1100 ml/min のキャリヤーガス流量で以後の測定を行なつた。

3.3 キャリヤーガス中窒素分圧の影響

本研究における測定の大部分は精製アルゴンをキャリヤーガスとして使用しているが、キャリヤーガス中の窒素分圧の影響をみるため、一定混合比のアルゴン-窒素混合ガスをキャリヤーガスとして使用して脱窒速度を測定した。アルゴン-窒素混合ガスを使用した場合には前述(4)式の脱窒素反応における逆反応速度 ( $-\overset{\leftarrow}{k_2'} P_{N_2}$ ) の項も無視できない。また平衡状態においては次式が成立する。

$$\overset{\rightarrow}{k_2'} [\%N]_e^2 - \overset{\leftarrow}{k_2'} P_{N_2} = 0 \dots \dots \dots (6)$$

ここで  $[\%N]_e$  は混合ガス中窒素分圧  $P_{N_2}$  と平衡す

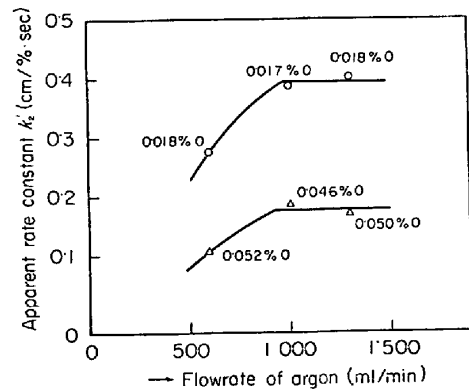


Fig. 5. Effect of flowrate on the apparent rate constant.

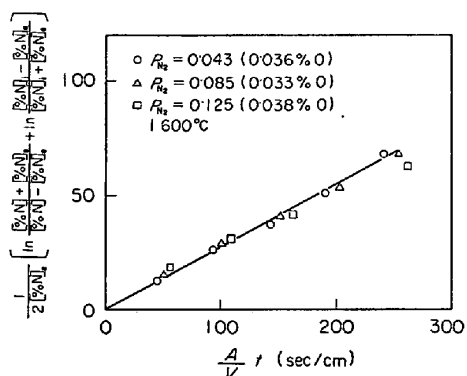


Fig. 6. Effect of partial pressure of nitrogen on the reaction rate.

る溶鉄中窒素濃度 (wt%) である。

(4)式と(6)式を組み合わせれば(7)式を得る。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} k_2' \{[\%N]^2 - k_2' [\%N]_e\}$$

$$= \frac{A}{V} k_3' \{[\%N]^2 - [\%N]_e\} \dots\dots\dots (7)$$

ここでは  $k_2' = k_3'$  (アルゴン-窒素混合ガス使用における見かけの速度定数) とおいた。

(7)式を積分し、時間  $t=0$  の時の窒素濃度を  $[\%N]_i$  とすれば(8)式を得る。

$$\frac{1}{2[\%N]_e} \left\{ \ln \frac{[\%N] + [\%N]_e}{[\%N] - [\%N]_e} + \ln \frac{[\%N]_i - [\%N]_e}{[\%N]_i + [\%N]_e} \right\} = k_3' \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 6 に(8)式左辺の項と  $\frac{A}{V} t$  の関係を図示した。測定結果は非常によく直線関係を示し、(8)式の関係が満足されていることがわかる。また Fig. 6 の直線の勾配は(7)式における見かけの速度定数  $k_3'$  の値であり、この測定範囲では実験誤差の範囲で一定の値を示している。

以上の結果より溶鉄の脱窒速度は、溶鉄中窒素濃度の2乗に比例して増加し、混合ガス中窒素分圧の1乗に比例して減少し、2次反応の関係を満足していることがわかる。したがって以後の添加元素の影響についてもすべて2次反応で処理した。これに対し溶鉄の窒素吸収速度は、PEHLKE と ELLIOTT<sup>5)</sup> および長と井上<sup>6)</sup> によれば、溶鉄中窒素濃度の1乗に比例して減少し、ガス相中窒素分圧の平方根  $\sqrt{P_{N_2}}$  に比例して増加し、1次反応で示されるとしている。

3.4 表面活性元素、酸素と硫黄の影響

溶鉄中の酸素濃度を変化した場合の脱窒速度を2次反応で処理した代表的な例を Fig. 7 に示す。これよりわかるように非常によく直線関係が得られ、また微量酸素

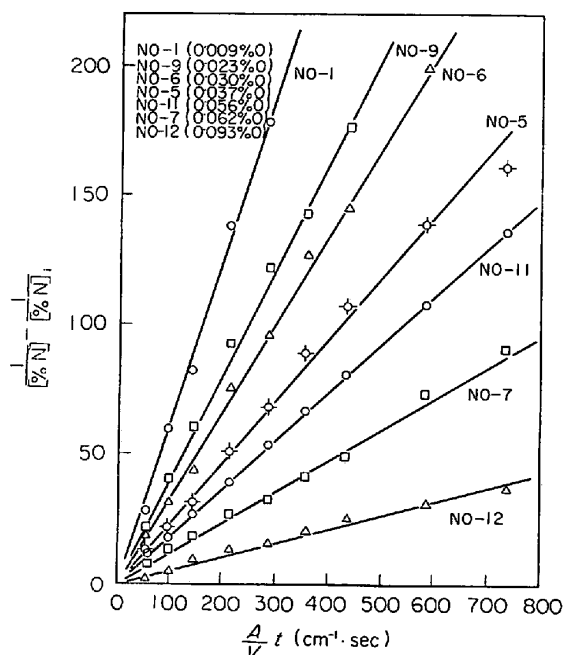


Fig. 7. Relation between  $\frac{A}{V} t$  and  $1/[\%N] - 1/[\%N]_e$  in iron-oxygen system.

の共存は反応速度を著しく低下せしめることがわかる。得られた見かけの速度定数  $k_2'$  と酸素濃度の関係を図示すると Fig. 8 のようになる。同図中には溶鉄の脱窒速度を測定した鈴木・森・伊藤<sup>7)</sup>、姉崎・清水・盛<sup>8)</sup> および成田・小山・牧野・岡村<sup>9)</sup> らの結果を比較のため併記した。測定者により測定条件がかなり相違するにもかかわらず、見かけの速度定数が非常によく一致していることは興味ある結果である。これは溶鉄の脱窒反応が化学反応律速であることに原因するものと思われる。

同様に脱窒反応の見かけの速度定数  $k_2'$  におよぼす硫黄添加の影響を Fig. 9 に示す。硫黄の影響も酸素の場合

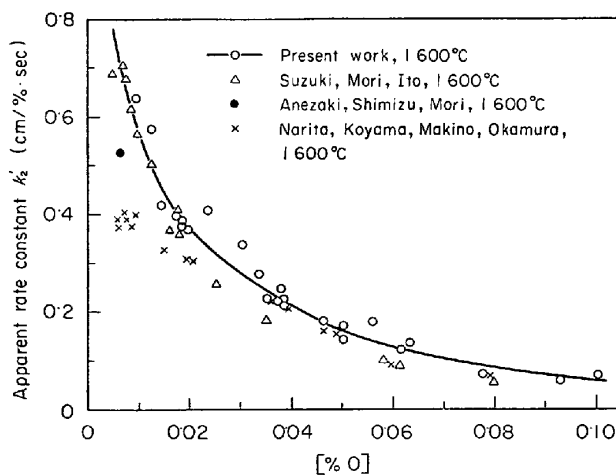


Fig. 8. Effect of oxygen on the apparent rate constant  $k_2'$  at 1600°C.

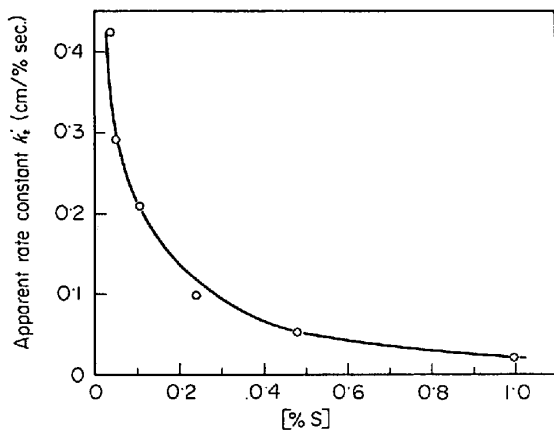


Fig. 9. Effect of sulphur on the apparent rate constant  $k'_2$  at 1600°C.

合と類似の変化を示し、少量の添加で見かけの速度定数  $k'_2$  は大きく低下し、その後さらに添加量を増してもあまり大きい影響は表われない。

このように酸素と硫黄が少量の添加で反応速度を大きく低下せしめる類似の傾向を示すのは、これらの元素が溶鉄中で表面活性元素であるためと考えられる。すなわち、後述するように、これらの元素は溶鉄表面に正吸着され、有効に働く反応界面積を減少せしめることに起因するものと思われる。

### 3.5 脱酸素元素、炭素と珪素の影響

溶鉄中に炭素または珪素を添加した時の見かけの脱窒速度定数  $k'_2$  の変化を Fig. 10 に示す。これから炭素と珪素は比較的少量の添加で速度定数を著しく大きくするが、 $k'_2=1.3\sim 1.5$  程度で一定値に達し、これ以上添加量を増しても速度定数はほとんど変化しないことがわ

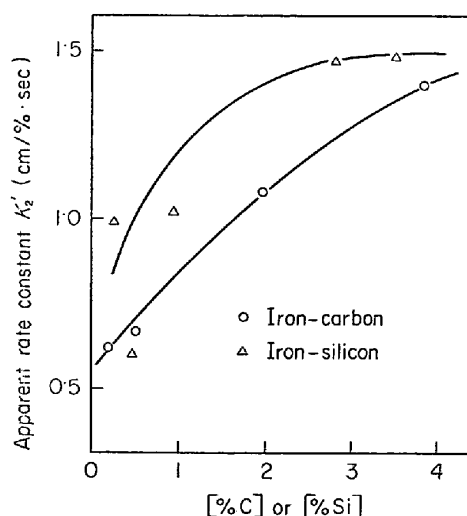


Fig. 10. Effect of carbon and silicon on the apparent rate constant, [%O]=0.001~0.02.

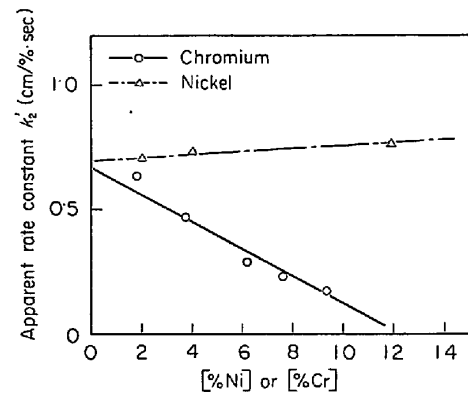


Fig. 11. Effect of nickel and chromium on the apparent rate constant at 1600°C.

かる。これまでの研究によれば炭素、珪素は溶鉄中で表面活性元素ではないが、代表的な脱酸素元素である。本測定における酸素量は [%O]=0.001~0.02 の範囲で大略平衡値に近い酸素が含まれていた。したがって炭素、珪素のような元素は脱酸素および合金元素としてふたつの作用をもつことが考えられる。すなわちごく少量の添加による  $k'_2$  の著しい増加は溶鉄中の酸素の低下によるものと思われる。また後述するように炭素、珪素のように溶鉄中の窒素の活量を増大せしめる元素は脱窒速度を増大せしめる。しかし本実験条件下で得られる最大の脱窒速度定数は  $k'_2=1.3\sim 1.5$  であり、さらに添加量を増しても速度定数にはほとんど変化はみられなかった。その理由については後述する。

### 3.6 合金元素、ニッケルおよびクロムの影響

ニッケルまたはクロム添加による見かけの脱窒速度定数  $k'_2$  の変化を Fig. 11 に示す。酸素分析の結果によれば酸素濃度は、鉄-ニッケル合金では 0.014~0.016%O、鉄-クロム合金では 0.008~0.013%O で測定中略々一定に保たれていたことより、ニッケルは見かけの速度定数  $k'_2$  を増大せしめ、クロムは減少せしめることがわかる。ニッケルおよびクロムのように比較的大量の添加により速度定数が変化する元素は、前述の表面活性元素とは働き方が本質的に異なり、溶鉄中窒素の物理化学的な変化によるものと考えられる。すなわち、ニッケルのように溶鉄中窒素の活量を増加せしめる元素は脱窒速度を増大せしめ、クロムのように活量を低下せしめる元素は脱窒速度を減少せしめるものと思われる。

### 3.7 脱窒速度におよぼす温度の影響

反応速度におよぼす温度の影響を求めることは、反応機構を推定するうえでも重要であるので、本研究においても温度 1550°~1700°C、溶鉄中酸素量 0.007~0.072%O の範囲で測定を行なった。しかし前述のように脱窒

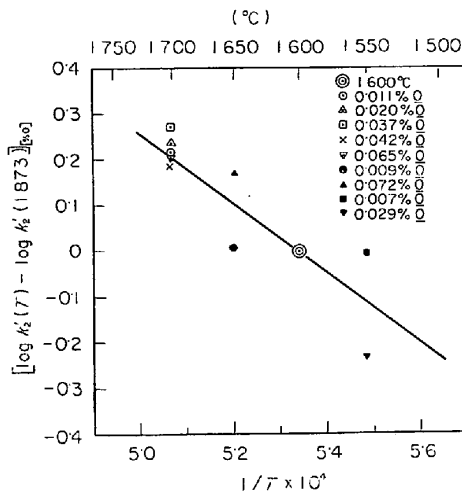


Fig. 12. Temperature dependence on the apparent rate constant.

速度は微量酸素の存在により著しい影響をうけるので同一酸素量について速度定数を比較しなければならないが、各溶解ごとに酸素量を任意の一定量に保つて測定することはきわめて難しい。それゆえ本研究では1600°Cにおける脱窒速度定数  $k'_2$  を後述する(23)式または(24)式より計算し、この値を基準にして同一酸素量における速度定数を比較した。この結果を Fig. 12 に示す。Fig. 12 には同一酸素量における速度定数について任意の温度における実測値と1600°Cにおける計算値の対数の差  $[\log k'_2(T) - \log k'_2(1873)] [\%O]$  と温度の逆数の関係を図示した。同図より脱窒速度定数は温度が高くなるほど大きくなるが、本測定範囲では酸素量については明りような差異は認められず、次の実験式で示される。

$$[\log k'_2(T) - \log k'_2(1873)] [\%O] = -\frac{35200}{4.575T} + 4.108 \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 12 の直線の勾配より脱窒反応の見かけの活性化エネルギーとして、酸素量  $[\%O] = 0.007 \sim 0.072$  の範囲で 35.2 kcal が得られる。なお同一系の測定について鈴木・森・伊藤<sup>7)</sup>は  $[\%O] = 0.004 \sim 0.006$  で 31.9 kcal, 成田・小山・牧野・岡村<sup>9)</sup>は  $[\%O] = 0.006 \sim 0.011$  で 38.6 kcal, 姉崎・清水・盛<sup>8)</sup>は  $[\%O] = 0.005$  で 36 kcal を報告しており、これらはいずれもよく一致している。

#### 4. 考 察

##### 4.1 反応機構

これまでの測定結果をまとめると、脱窒速度は溶鉄中窒素濃度の2乗に比例して増加し、ガス相中窒素分圧の1乗に比例して減少する。酸素や硫黄のような表面活性元素は微量の存在で脱窒速度を著しく低下せしめる。溶

鉄中窒素の活量を大きくする合金元素は脱窒反応を促進し、活量を小さくするものは減少する。脱窒反応の見かけの活性化エネルギーは 35.2 kcal で比較的大きいことなどがあげられ、これから溶鉄の脱窒反応はガス-メタル界面における化学反応律速であると推論できる。ここでは上述の関係をその反応機構から定量的に取扱うことを考えてみる。

溶鉄の脱窒速度を既述の(4)式、(5)式で表示する方法は、メタル-ガス界面でおきているより複雑な過程を総括して考えているもので、不均一反応の界面における反応はさらに幾つかの素過程に分けて考えねばならない。また HALDEN と KINGERY<sup>18)</sup>との表面張力測定によれば、溶鉄中で窒素自身もまた表面活性元素で界面に正吸着されるといわれている。以上より界面の反応が律速段階であるとして、その過程を細分すれば脱窒反応は次の素過程に分けて考えることができる。

- a) 界面における窒素の吸着 (吸着過程)  
 $N + \square \rightarrow \overline{N}$
- b) 吸着窒素の界面における移動 (界面拡散過程)
- c) 吸着窒素の化学反応 (界面化学反応)  
 $\overline{N} + \overline{N} \rightarrow \overline{N_2} + \square$
- d) 吸着窒素分子の界面における移動 (界面拡散過程)
- e) 吸着窒素分子の界面よりの脱離 (脱着過程)  
 $\overline{N_2} \rightarrow N_2(\text{gas}) + \square$

ここで  $\square$  : 界面における空いている吸着席

$\overline{N}$  : 界面に吸着されている窒素

しかし以上5つの素過程を個々に分けて測定結果と対応させて考察することは実際上不可能である。それゆえ全体として2次反応で示されること、窒素・酸素・硫黄などの吸着を考慮しなければならないこと、高温金属表面へのガス吸着は一種の化学反応と考えられる化学吸着が主で、分子状ガスの物理吸着はきわめて少ないことなどより、上述の5過程をまとめ次の2過程が界面で成立していると仮定した。すなわち Fe-N-O 系を例として示せば、

i) 溶鉄中の窒素・酸素はメタル-ガス界面で吸着され、同一吸着席を占有する。これらの反応は十分速く常に平衡状態が保たれているとすれば、次の関係が成立する。

$$N + \square \rightleftharpoons \overline{N} \dots\dots\dots (10)$$

$$K_N = \frac{\theta_N}{(1 - \theta_O - \theta_N) a_N} \dots\dots\dots (11)$$

$$O + \square \rightleftharpoons \overline{O} \dots\dots\dots (12)$$

$$K_O = \frac{\theta_O}{(1 - \theta_O - \theta_N) a_O} \dots\dots\dots (13)$$

ここで  $a_N, a_O$  : 溶鉄中の窒素と酸素の活量

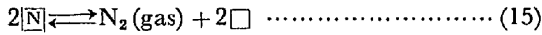
$\theta_N, \theta_O$  : 窒素と酸素の表面吸着率

$K_N, K_O$  : 吸着平衡定数

ゆえに

$$\theta_N = \frac{K_N a_N}{1 + K_O a_O + K_N a_N} \dots\dots\dots (14)$$

ii) 界面に吸着された窒素は化学反応により窒素分子を生成し、生成物は直ちに脱着する。この過程がおそく律速段階になっているとすれば、脱窒速度は次式で示される。



$$-\frac{dn_N}{dt} = A \{ \overrightarrow{k_2} \theta_N^2 - \overleftarrow{k_2} (1 - \theta_O - \theta_N) P_{N_2} \} \dots\dots (16)$$

ここで  $n_N$  : 窒素のモル数

$\overrightarrow{k_2}, \overleftarrow{k_2}$  : (15)式の正および逆反応速度定数

今逆反応が無視できるとすれば(14)式と(16)式より(17)式が得られる。

$$-\frac{dn_N}{dt} = A \cdot k_2 \left( \frac{K_N a_N}{1 + K_O a_O + K_N a_N} \right)^2 \dots\dots\dots (17)$$

ここで  $\overrightarrow{k_2} = k_2$  とおいた。

ところでモル数と重量百分率の間には次の(18)式の関係があり、 $a_N = f_N [\%N]$  とすれば(19)式が得られる。

$$\frac{dn_N}{dt} = \left( \frac{V \cdot \rho}{1401} \right) \left( \frac{d[\%N]}{dt} \right) \dots\dots\dots (18)$$

ここで  $\rho$  : 溶鉄の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$f_N$  : 溶鉄中の窒素の活量係数

14.01 : 窒素の原子量

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \left( \frac{A}{V} \right) \cdot \left( \frac{1401}{\rho} \right) \cdot k_2 \cdot k_N^2 \cdot f_N^2 \cdot \left( \frac{1}{1 + K_O a_O + K_N a_N} \right)^2 [\%N]^2 \dots\dots\dots (19)$$

前述の(4)式(5)式と(19)式の関係より脱窒反応の見かけの速度定数  $k_2'$  は次のようになる。

$$k_2' = \left( \frac{1401}{\rho} \right) k_2 \cdot k_N^2 \cdot f_N^2 \left\{ \frac{1}{(1 + K_O a_O + K_N a_N)} \right\}^2 \dots (20)$$

すなわち測定結果について(20)式が成立していれば、これまでの仮定(i)(ii)は正しく、 $k_2'$ を溶鉄中添加元素の関数として示すことができる。

**4.2 Fe-N-O 系の測定値との比較**

Fe-N-O系における見かけの脱窒速度定数  $k_2'$  は Fig. 7 および Fig. 8 に示すように窒素濃度に関係にほぼ一定である。また HALDEN と KINGERY<sup>23)</sup>らの表面張力測定によれば窒素は表面活性元素であるが、酸素や硫黄と比較してその働きは弱いことより  $K_N \cdot a_N \ll 1$  であることが予想されるので、(20)式は次のようになる。

$$k_2' = \left( \frac{1401}{\rho} \right) \cdot k_2 \cdot K_N^2 \cdot f_N^2 \left\{ \frac{1}{(1 + K_O a_O)} \right\}^2 \dots\dots (21)$$

(21)式において各項はいずれも正の値であると考えられるので両辺の逆数の平方根を取れば、(21)式は(22)式のようになる。

$$\frac{f_N}{\sqrt{k_2'}} = \frac{1}{\sqrt{W}} + \frac{K_O}{\sqrt{W}} a_O \dots\dots\dots (22)$$

ここで  $W = \left( \frac{1401}{\rho} \right) \cdot k_2 \cdot K_{N_2}$  は温度一定のもとでは定数である。

酸素濃度の低い範囲では  $a_O = [\%O]$  とすることができ、これまでの仮定が正しければ  $f_N/\sqrt{k_2'}$  と  $[\%O]$  の間には直線関係があり、その直線の切片および勾配から  $W$  と  $K_O$  の値が得られる。 $f_N$  の値として不破・萬谷・石井<sup>15)</sup>の値を用いて Fe-N-O 系のすべての測定結果を Fig. 13 に示す。1600°C では十分多数の測定結果があり誤差の範囲でよい直線関係が得られている。また 1700°C の点線は 1600°C の値を基準にして前述(9)式より計算した値であり、点線と測定値はかなりよく一致している。これより温度が高くなる程酸素の影響がいくぶん小さくなることがわかる。これらの結果は次の実験式で示される。

$$f_N/\sqrt{k_2'} = 1.01 + 28.8[\%O] \dots 1600^\circ\text{C}, \sigma = 0.14 \dots\dots\dots (23)$$

$$f_N/\sqrt{k_2'} = 0.797 + 22.7[\%O] \dots 1700^\circ\text{C} \dots (23')$$

ここで  $\sigma$  は標準偏差を示す。

以上の結果より 1600°C における脱窒反応の見かけの速度定数  $k_2'$  は次式によつて示される。

$$k_2' = 0.974 \cdot f_N^2 \left( \frac{1}{1 + 28.4[\%O]} \right)^2 \dots\dots\dots (24)$$

**4.3 Fe-N-S 系の測定値との比較**

硫黄も強力な表面活性元素であり、Fe-N-S系に上述の関係を利用すれば次式のようになる。

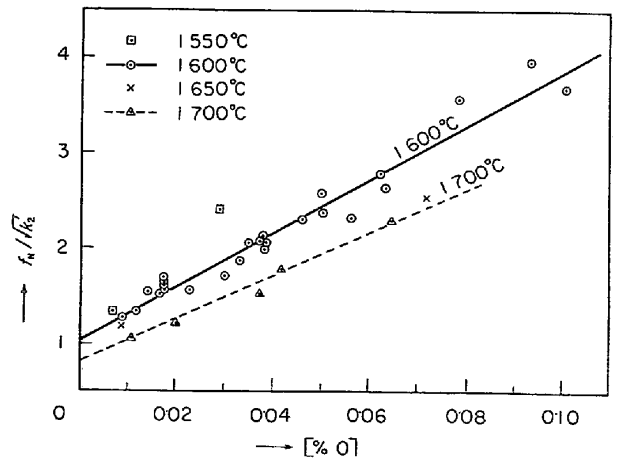


Fig. 13. Relation between  $f_N/\sqrt{k_2'}$  and oxygen content in Fe-O System.



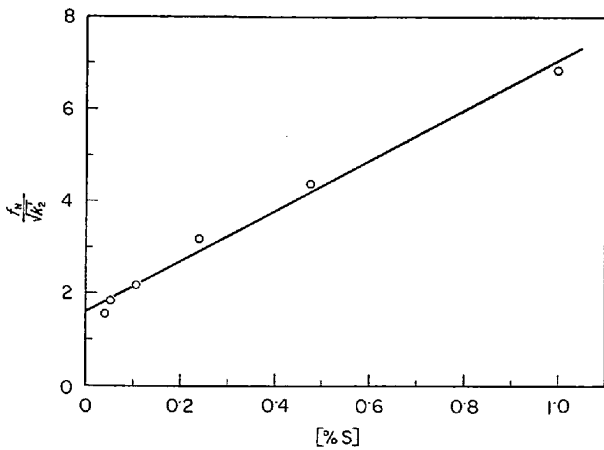


Fig. 14. Relation between  $f_N/\sqrt{k_2'}$  and sulphur content.

$$k_2' = \left(\frac{1401}{\rho}\right) \cdot k_2 \cdot K_N^2 \cdot f_N^2 \left(\frac{1}{1+K_S a_S}\right)^2 \dots (25)$$

$$\frac{f_N}{\sqrt{k_2'}} = \frac{1}{\sqrt{W}} + \frac{K_S}{\sqrt{W}} \cdot a_S \dots (26)$$

ここで  $K_S$  : 吸着平衡定数

$a_S$  : 溶鉄中硫黄の活量

$f_N^2$  の計算には不破・萬谷・石井<sup>10)</sup>の値を用い、前述 Fig. 9 の結果を(26)式によつて再計算すれば Fig. 14 のようになり、よい直線関係が得られ、次の実験式で示される。

$$f_N/\sqrt{k_2'} = 1.62 + 5.42[\%S] \dots 1600^\circ\text{C}, \sigma = 0.19 \dots (27)$$

ここで  $\sigma$  は標準偏差をしめす。

Fig. 14 における Y 軸の切片は Fig. 13 のそれと一致しなければならないが、Fe-N-S 系の測定では溶鉄中酸素を完全に除去することが困難であり、0.008~0.012% O 程度の酸素が含まれていた。したがつて Fig. 14 の関係式は(28)式のように示されるべきである。

$$\frac{f_N}{\sqrt{k_2'}} = \frac{1}{\sqrt{W}} + \frac{K_O}{\sqrt{W}}[\%O] + \frac{K_S}{\sqrt{W}}[\%S] \dots (28)$$

これより酸素を含まない Fe-N-S 系の見かけの脱窒速度定数  $k_2'$  は 1600°C について次式で示される。

$$k_2' = 0.974 f_N^2 \left(\frac{1}{1+5.35[\%S]}\right)^2 \dots (29)$$

#### 4.4 Fe-N-O-S 系の測定値との比較

次に酸素・硫黄を同時に含む場合について上述の関係がどの程度あてはまるかについて、2, 3 の測定を試みた。Fe-N-O-S 系における  $k_2'$  の値は(24)式と(29)式の組み合わせより(30)式のようなになる。

$$k_2' = 0.974 f_N^2 \left(\frac{1}{1+28.4[\%O]+5.35[\%S]}\right)^2 \dots (30)$$

Fig. 15 には実測値と計算値を示す。図中実線は(30)

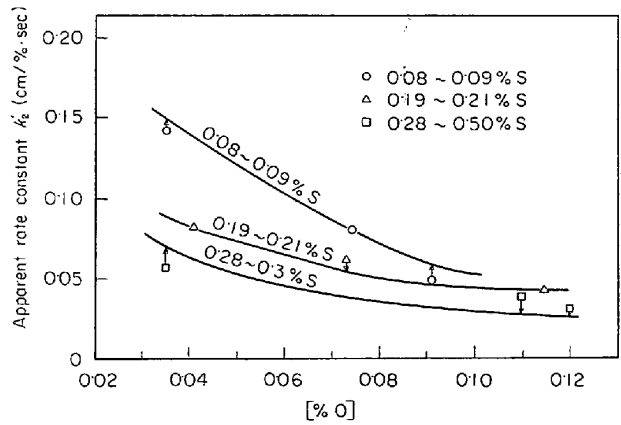


Fig. 15. Apparent rate constant in Fe-N-O-S system at 1600°C.

式よりの計算値であり、矢印は実測値と計算値のずれを示す。両者は測定誤差の範囲でよく一致している。

#### 4.5 Fe-O-N-X (非表面活性元素) 系の測定値との比較

以上のように、硫黄・酸素のような表面活性元素が見かけの速度定数  $k_2'$  におよぼす影響を定量的に表わすことができるようになったので、その影響を差し引くことにより、これまで測定してきた合金元素、炭素、珪素、ニッケル、クロムの影響を検討することができる。前述(24)式の対数をとれば、

$$\log k_2' = \log 0.974 + 2 \log f_N - 2 \log \{1 + 28.4[\%O]\}$$

これより非表面活性元素の影響は次式のようなになる。

$$\begin{aligned} \log k_2' + 2 \log \{1 + 28.4[\%O]\} - 2 \log f_N \\ = \log 0.974 + 2 \log f_N^X = \log 0.974 \\ + 2e_N^X[\%X] \dots (31) \end{aligned}$$

ここで  $f_N^X$  : 窒素の活量におよぼす合金元素 X の影響

$e_N^X$  : 溶鉄中窒素の相互作用助係数

Fig. 16 は  $\log k_2' + 2 \log \{1 + 28.4[\%O]\} - 2 \log f_N^2$  と合金濃度の関係を図示した。図中点線はこれまで求めら

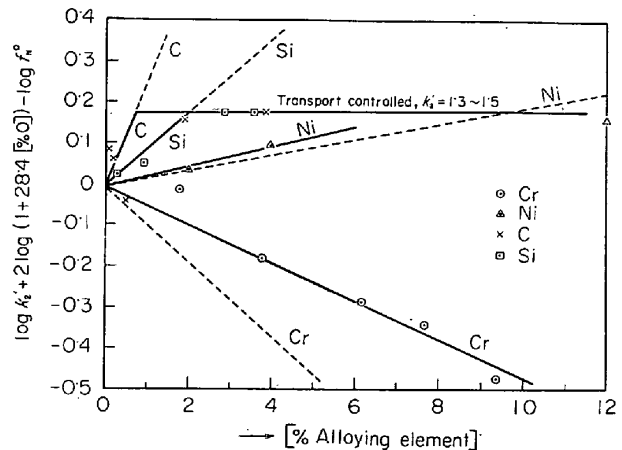


Fig. 16. Effect of alloying elements on the apparent rate constant at 1600°C.

れていた相互作用助係数<sup>16)</sup>より  $2e_0$  を示し、実線は測定値を示す。これより炭素と珪素の高濃度範囲を除けば(31)式の関係がほぼ満足されていることがわかる。また  $k_2'$  の値を増大せしめる側においては  $k_2'=1.3\sim 1.5$  以上で一定の値に達し、これ以上大きい  $k_2'$  の値は得られなかつた。これより脱窒反応は  $k_2'=1.3\sim 1.5$  を境として律速段階が物質移動律速へ変わるものと推測される。すなわち、見かけの速度定数  $k_2'$  がしだいに大きくなると(4)式(5)式の反応速度が大きくなり、ある程度以上では溶鉄相よりの窒素の供給量が不十分となり、界面付近における物質移動律速へと変わるものと考えられる。したがって上述の関係式は  $k_2'=1.3\sim 1.5$  以下で成立する式である。

#### 4.6 溶液における吸着に関する従来の測定との比較

脱窒反応における酸素と硫黄の影響を、既述のように吸着現象を考慮することにより説明することに一応の成功を見たが、溶液における吸着は表面張力とギプスの吸着の式を用いても求めることができる。Fe-O 系溶鉄の表面張力については ESCHE と PETER<sup>19)</sup>、KOZAKEVITCH と URBAIN<sup>17)</sup>、HALDEN と KINGERY<sup>18)</sup> などの測定があり、その結果にはかなりの相違がある。表面張力の測定から表面過剰量  $\Gamma_0$  は次式によつて求められる。

$$\Gamma_0 = -\frac{1}{kT} \frac{d\gamma}{d \ln[\%O]} \dots \dots \dots (32)$$

ここで  $\Gamma_0$ : 表面過剰量  $n_0/A$  (mol/cm<sup>2</sup>)

$k$ : ボルツマン定数  $1.381 \times 10^{-16}$  erg/°C

$\gamma$ : 表面張力 (dyne/cm)

表面過剰量より Fe-O 2 元系における酸素の吸着率  $\theta_0$  を求めるには飽和吸着量を知らねばならない。この値として WARD と SCHDEV<sup>20)</sup> の FeO の密度測定より計算した値、1 cm<sup>2</sup> 当たり  $1.17 \times 10^{15}$  を採れば、上述 3 者の測定結果は Fig. 17 のようになる。また本研究における

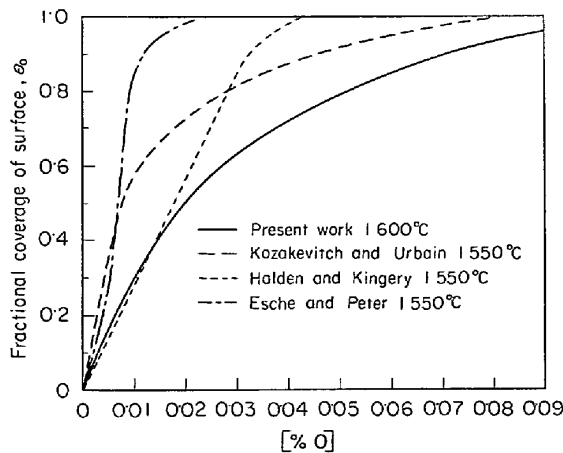


Fig. 17. Oxygen absorption isotherm in liquid iron.

Fe-N-O 系の測定値より求めた値  $K_0=28.4$  (1600°C) でより吸着率  $\theta_0$  を計算すれば Fig. 17 の実線のようになり、両者の測定上の正確度を考慮すれば比較的近い値が得られる。また HALDEN と KINGERY<sup>18)</sup> は溶鉄の表面張力におよぼす 2, 3 の合金元素の影響を求め吸着力を元素で比較して  $S > O > N$  の順であると述べているが、本研究における脱窒素速度におよぼす表面活性元素の影響は  $O > S > N$  の順になつており、これらの点については更に今後の検討が必要である。

## 5. 結 言

アルゴンをキャリアガスとして溶鉄の脱窒速度を測定して次の結果を得た。

(1) 溶鉄の脱窒反応は 2 次反応で示され、メタル-ガス界面における化学反応律速であると考えられる。脱窒速度は溶鉄中窒素濃度の 2 乗に比例して増加し、ガス相中窒素分圧の 1 乗に比例して減少する。

(2) 酸素や硫黄のような表面活性元素は微量の存在で脱窒速度を著しく遅くする。

(3) 溶鉄中窒素の活量を増大せしめる元素は脱窒反応を促進し、活量を低下せしめる元素はこれを減少する。

(4) 溶鉄の脱窒反応の見かけの活性化エネルギーは 35.2 kcal であつた。

(5) メタル-ガス界面における吸着を考慮することにより、以上の関係を定量的に示す関係式を提案した。

(6) 脱窒反応の見かけの速度定数  $k_2'$  は測定条件によつて変わるが、1600°C では  $k_2'=1.2\sim 1.5$  以上においては律速段階は反応律速より物質移動律速にかかわることが予想される。したがって上述の関係は  $k_2'=1.2\sim 1.5$  以下の範囲で成立する。

終わりにあたり本研究の遂行に御協力下さいました東北大学工学部金属工学科助手石井不二夫学士、助教授井口泰孝博士、技官和泉莊輔氏、大学院学生笹井興士修士および新日鉄堺製鉄所寺田雄一学士に深く感謝します。また本研究の費用の一部は昭和 45 年度科学研究補助金(一般研究 C) によるものであることを感謝します。

## 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., 33 (1962), p. 583, 31 (1960), p. 215
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 4) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 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) 鈴木鼎, 森一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, 55(1969), p. 877
- 8) 姉崎正治, 清水高治, 盛利貞: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1109
- 9) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2207
- 10) 佐野正道, 森一美, 松島美継, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254
- 11) 新名恭三, 高見敏彦, 浜中一男: 鉄と鋼, 54(1968), S 438, 55(1969), S. 70
- 12) 瀬川清, 中村泰, 桑原正年: 鉄と鋼, 54(1968), S. 436
- 13) 小山伸二, 川口二三一, 岡村正義, 森谷清: 鉄と鋼, 58(1972), S. 134
- 14) A. D. KIRSHENBAUM and J. A. CAHILL: Trans. Met. Soc., AIME, 224(1962), p. 816
- 15) 不破祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 日本学術振興会第19委 7838 (昭和40年5月)
- 16) Basic Open Hearth Steelmaking: (1964), p. 673, AIME
- 17) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 517
- 18) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 58(1955), p. 557
- 19) W. V. ESCHE and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 355
- 20) R. G. WARD and P. L. SCHDEV: Trans. Met. Soc., AIME, 233(1965), p. 1496