

論 文

UDC 669.15'26-194.57 : 669.046.564 : 669.046.517 : 669.187.26

水素-アルゴンプラズマによる鉄および鉄クロム合金の脱炭および脱窒*

金子恭二郎**・佐野 信雄***・松下 幸雄***

Decarburization and Denitrogenization of Iron and Iron-Chromium Alloys by Plasma Jet of Hydrogen-Argon Gas Mixture

Kyojiro KANEKO, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

Trials to enhance the decarburization and the denitrogenization of molten Fe-Cr alloys were made by blowing plasma jet of argon-hydrogen gas mixture on to the surface of molten metals. The weight of melts was 1 to 3 kg, the gas blowing rate 8 t/min and the electric power consumption 15 to 30 kVA. The final concentrations of carbon and nitrogen obtained are as follows: $\underline{C} < 0.002\%$ for Fe, 18-8 stainless steel, 60% Cr-Fe alloy and Cr, $\underline{N} = 0.0015\%$ for Fe and $\underline{N} = 0.0065\%$ for 25% Cr-Fe alloy. This satisfies the conditions of intergranular corrosion resistance and ductility, $\underline{C} + \underline{N} < 100 \sim 130$ ppm, for ferritic stainless steel. By estimating the dissociation constant of H_2 in plasma jet at the metal surface, it is indicated that hydrogen atoms in the plasma which are not thermally recombined to molecules react with carbon and nitrogen in molten metals. The mechanisms of decarburization and denitrogenization were also discussed.

1. 結 言

プラズマ・ジェットを金属の精錬に利用する試みは、最近、特に注目されるようになり、種々の報告が行なわれている¹⁾²⁾。これらは、①熱を効率よく利用する溶融炉を実現する、②高温領域中で反応速度の加速を行なう、および、③反応ガスをプラズマ化して従来は不可能であった反応を促進させることを目的としている。

著者らは、プラズマ・ジェット化したアルゴン-水素混合ガスを溶融鉄-クロム系合金に吹きつけて脱炭および脱窒を進行させる実験を行なった。水素プラズマによる精錬の特長は、反応界面における水素をイオンあるいは原子の状態にして、溶融金属中の炭素あるいは窒素との反応を熱力学的に有利にし、分子状態では本来不可能な反応を進行させ得ること、および還元性雰囲気で精錬が行なわれることにより、従来の酸化精錬にくらべて合金元素の損失を軽減できることにある。また、鉄-クロム系合金の脱炭および脱窒は、特に最近注目されているフェライト系ステンレス鋼の耐食性条件 ($\underline{C} + \underline{N} < 100 \sim 130$ ppm)³⁾ を考慮すれば、Cr の消耗を押さえ \underline{C} 、

\underline{N} を目標値まで下げることは重要な課題である。したがって本実験は、できるだけ目的組成に近い合金を得るための基本的精錬条件を定めることを目的とした。また比較のために、 CO_2 -アルゴン混合ガスのプラズマ・ジェットによる鉄-炭素合金の脱炭も行なった。

2. 実 験 装 置

装置の略図を Fig. 1 に示した。プラズマはトーチとるつぼ中の試料の間に発生する。整流器の最大出力は 40 kVA、プラズマ・トーチの冷却水は 8 l/min、その温度は入口で 15°C、出口で 30~35°C である。プラズマ化するアルゴンおよび水素ガスは、脱水剤としての $CaCl_2$ 、850°C のスポンジ・チタン炉、または銀-パラジウム合金の拡散膜を通して、それぞれ洗浄されるが、脱炭の実験では Ar、 H_2 とともに単に脱水のみ行なった混合ガスを使用した。プラズマ・トーチの陰極先端は 1~2% の ThO_2 を含むタンダステンを使用し、トーチの銅製ノズルはノズル径が 5~6 mm で、損傷の場合に交換可能である。プラズマ・ジェットは Ar ガスを流し、タンダステン陰極と陽極として作用するるつぼ中の試

* 昭和 49 年 4 月, 50 年 4 月, 本会講演大会にて発表, 昭和 50 年 5 月 16 日受付 (Received May 16, 1975)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

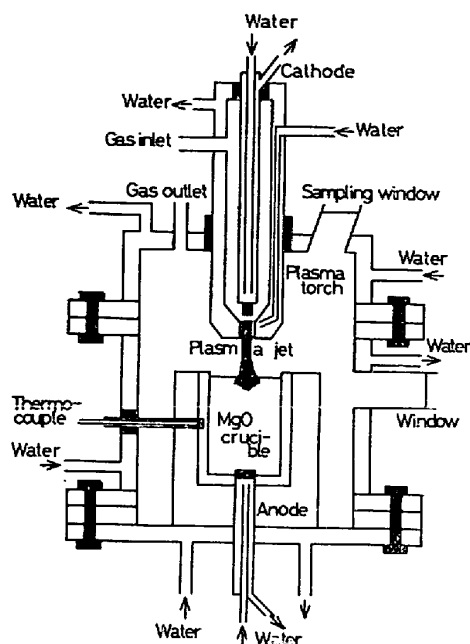


Fig. 1. Reaction chamber equipped with plasma torch and crucible.

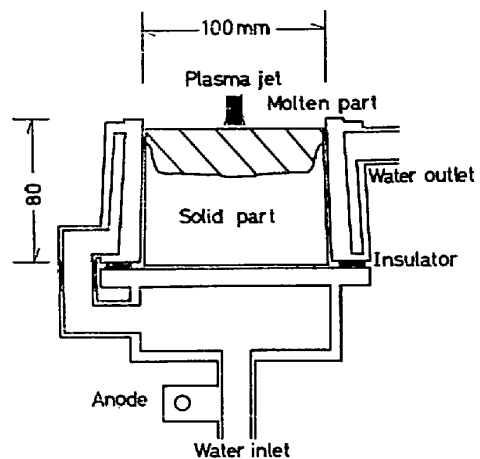


Fig. 2. Water-cooled copper mold.

3. 実験方法

秤量した電解鉄および電解クロムをるつぼに投入し、アルゴン・プラズマによつて溶解を行なう。試料が溶解しはじめた時点で、試料中の不純物の除去のために水素を混入して水素-アルゴンのプラズマにする。試料が完全に溶解し所定の温度に達してから、脱炭の場合はグラファイト粉末を添加してよく攪拌し、また脱窒の場合はアルミナ管から N_2 ガスを 10 l/min で $0.25\sim 5\text{ min}$ 間吹きつけて、それぞれ所定の初期炭素あるいは窒素濃度に調整したのち、ただちに一定組成の水素-アルゴン混合ガスプラズマによつて脱炭あるいは脱窒を開始する。混合ガスの流量は 8.0 l/min で、水素分圧を $0.052\sim 0.8\text{ atm}$ の間で変化させた。プラズマ発生時の各水素分圧における電圧、電流、および熔融試料の温度を、溶鉄の場合を例として Table 1 に示した。水冷銅モールドの場合は、 $P_{H_2}=0.75\text{ atm}$ で行ない、 $80\sim 100\text{ V}$ 、 $300\sim 400\text{ A}$ であった。プラズマ・ジェットを吹きつけている時は、鉄浴のジェット直下部に深さ約 5 mm 、径 10 mm 程度のくぼみが生じ、表面から観察したところ、浴はかなり攪拌されている。ガス流をそのままにして電流を止めた場合、くぼみがほとんど消え、浴の運動もかなり弱まることから、プラズマ・ジェット（ガス流+電子）の運動エネルギーが浴の攪拌に、大きく寄与していると思われる。試料は所定の時間ごとに、外径 6 mm の石英管で、 $10\sim 20\text{ g}$ を吸引して採取し、炭素分析は電量滴定法、窒素分析は JIS 規格による蒸留中和滴定法によつた。炭素および窒素の分析精度はそれぞれ $\pm 6\text{ ppm}$ 、 $\pm 7\text{ ppm}$ である。

4. 実験結果

4.1 アルゴン-水素混合ガスプラズマによる Fe, 18-8

料の間に電圧を掛けることで発生するが、その開始時にはタングステン陰極と銅製ノズルの間の高周波電圧を利用する。プラズマ柱は直径が約 6 mm 、長さが $20\sim 30\text{ mm}$ が安定である。陽極は $10\text{ mm}\phi$ の銅パイプを十分に水冷するようにして、るつぼの底から先端を試料中に出し、先端にタングステンを取付けることもあつた。使用するつぼは試料が 1 kg のときは内径が 65 mm 、 $2\sim 3\text{ kg}$ のときは 85 mm の MgO 質で、さらにるつぼの外側に厚さ 50 mm の MgO 粉末をスタンプした。熱電対は $30\% \text{ Rh/Pt}-6\% \text{ Rh/Pt}$ を用い、先端がるつぼ内壁から 5 mm 外側になるように設置したので、温度計は溶解した試料よりも約 150°C 低い値を指示した。以下鉄浴温度はこの値を指す。 MgO るつぼのほか、Fig. 2 に示す水冷銅製モールドも使用した。これは溶解試料中の窒素の純度が高くなると、るつぼ使用の実験では、窒素の最終濃度に限界ができたために (Fe の場合では約 50 ppm) るつぼ、およびスタンプ材の MgO 粉末中に残存する空気中の窒素が試料中に溶解すると考えたからである。

この場合は水冷銅モールドを Fig. 1 の反応容器中に取付け、試料を 4 kg 装入したが、実際の溶解プールは中心の深さが約 20 mm で、その重量は約 1 kg であつた。銅モールド中の試料温度は測定できなかつたが、試料採取時の経験では融点より少し高い程度であると思われる。

Table 1. Operating conditions of plasma-jet at various hydrogen partial pressures and temperatures of molten iron.

P_{H_2}	Voltage	Current	Output	Temperature
0.1 atm	68V	180A	12.2kVA	1 650°C
0.2	70	200	14.0	1 660
0.35	76	250	19.0	1 590
0.5	84	190	16.0	1 670
0.65	90	220	19.8	1 620
0.8	78	280	21.8	1 640

ステンレス鋼, 60%Cr-Fe 合金, および Cr の脱炭

4.1.1 Fe の脱炭

Fig. 3 に各水素分圧で行なつた MgO りつぽによる溶鉄の脱炭の結果を示した。試料溶解量はそれぞれ 3 kg であるが, $P_{H_2}=0.5$ atm のときは 3.6 kg である。鉄浴の温度は, それぞれ Table 1 に示したとおりである。

$P_{H_2}=0.65$, および 0.8 atm では 20 min で $C=0.5\%$ から 0.1% になつた。一方, 0.1 atm では 0.3% から 0.1% まで脱炭されるのに 70 min 間要したが, 溶鉄 1 kg の実験では 0.37% から 45 min 間で $<0.002\%$ になることが確かめられた。脱炭速度は水素分圧が高いほど速くなるが, 各水素分圧について見ると, 高炭素濃度領域では C 濃度によらず一定になり, $C=0.3\%$ 以下になると漸次減少している。

4.1.2 18-8 ステンレス鋼の脱炭

Fig. 4 は 18-8 ステンレス鋼の脱炭を各水素分圧について行なつた結果である。MgO りつぽ中に試料を 3 kg 装入し, 浴温は約 1 700°C である。 $P_{H_2}=0.3\sim 0.7$ atm の範囲で P_{H_2} に依らず $C=0.15\%$ から約 100 min 間で 0.002% まで脱炭された。

4.1.3 60%Cr-Fe 合金の脱炭

Fig. 5 に 60%Cr-Fe 合金の脱炭を各水素分圧で行なつた結果を示した。MgO りつぽに 3 kg の試料を溶解し, 浴温は約 1 750°C である。各水素分圧でそれぞれ $C=0.08\%$ のものが約 130 min 間で 0.002% まで脱炭された。脱炭速度は 18-8 ステンレス鋼の場合と比較して総じて遅い。

4.1.4 Cr の脱炭

電解クロム ($C=0.007\%$) を水冷銅モールドに 4 kg 装入し, $P_{H_2}=0.75$ atm で脱炭を行なつた。87V, 335A の出力で約 1 kg が溶解した。脱炭開始後 10 min で $C=0.004\%$ になり, 30 min 後に $<0.002\%$ まで低下した。

4.2 アルゴン-水素混合ガスプラズマによる Fe, 25%

Cr-Fe 合金, および 60%Cr-Fe 合金の脱窒

4.2.1 Fe の脱窒

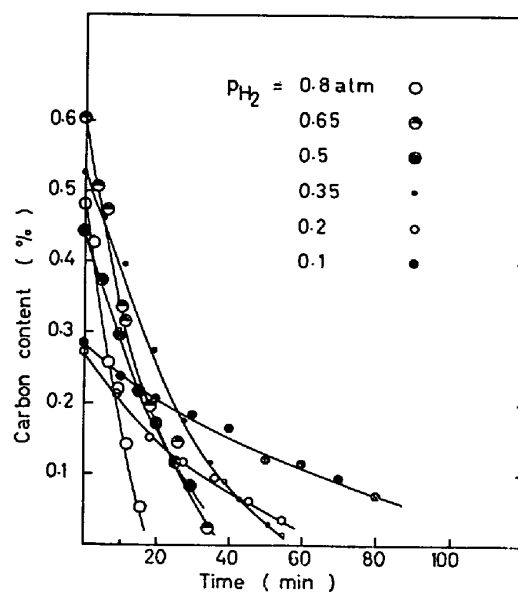


Fig. 3. Decarburization curves of iron by argon-hydrogen plasma with various partial pressures.

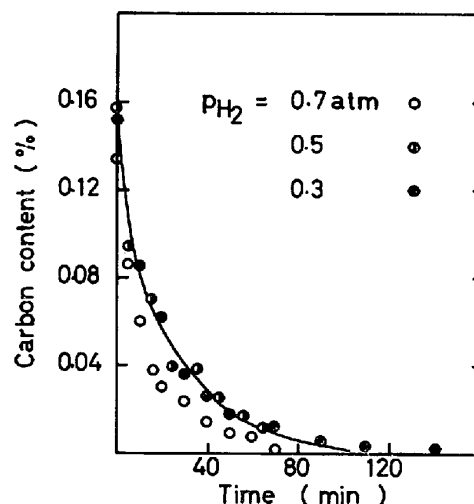


Fig. 4. Decarburization behaviors of 18-8 stainless steel by argon-hydrogen plasma.

Fig. 6 に MgO りつぽで行なつた各水素分圧における脱窒曲線を示した。試料重量は 2 kg, 浴温は約 1 600°C である。アルゴンのプラズマでも脱窒は進行するが脱窒速度は水素分圧の増加とともに増大し, $P_{H_2}=0.1$ atm 以上では一定になつている。脱窒速度は溶鉄中 N 濃度に大きく依存している。N は 0.04% から 10 min 間で最終濃度 0.005% になつた。

また, 銅モールドで行なつた脱窒の結果を Table 2 に示した。4 kg の試料を装入し, 80V, 300A の出力で試料のうち約 1 kg が溶解した。MgO りつぽの脱窒後の試料 ($N=0.005\%$) を用いた結果によれば, 10 min 間で $N=0.0015\%$ まで低下した。

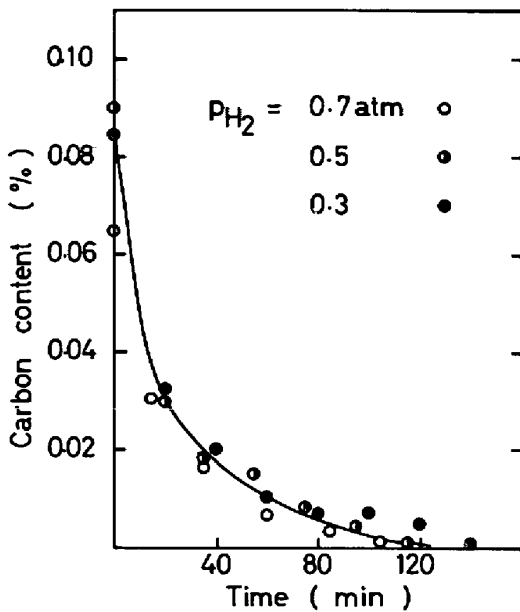


Fig. 5. Decarburization behaviors of 60%Cr ferroalloy by argon-hydrogen plasma.

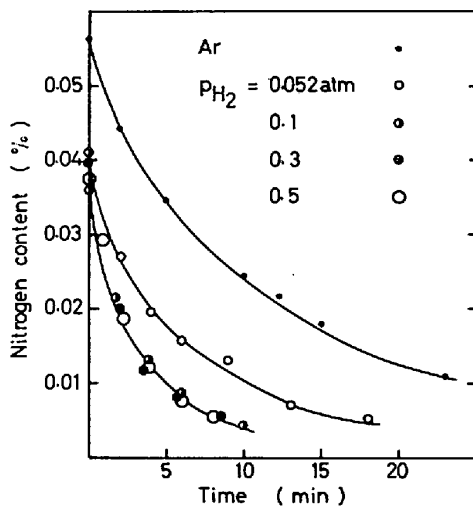


Fig. 6. Denitrifying curves of iron by argon and hydrogen plasma with various hydrogen partial pressures.

4.2.2 25%Cr-Fe 合金の脱窒

Fig. 7 は 25%Cr-Fe 合金の脱窒を各水素分圧について示している。試料は 2 kg, 浴の温度は約 1700°C である。脱窒速度は水素分圧に独立であるが、窒素濃度に依存している。 N は 0.040% から 20 min 間で最終濃度の 0.011% になった。プラズマ化されないアルゴン気流中では Cr 含有量が 12% を越すと脱窒は進行しないこと、また、分子状態の H_2 と溶液中の窒素の反応による脱窒も熱力学的に進行しにくいことを考慮すれば水素プラズマによる脱窒は著しく効果的である。

Table 2 に銅モールドによる脱窒の結果を示してあ

Table 2. The lowest nitrogen content attained by argon-hydrogen plasma.

	N_{lowest}	N_{initial}	Refining time	P_{H_2}
Fe	15 ppm	50 ppm	10 min	0.75 atm
25%Cr ferroalloy	65	110	40	0.75

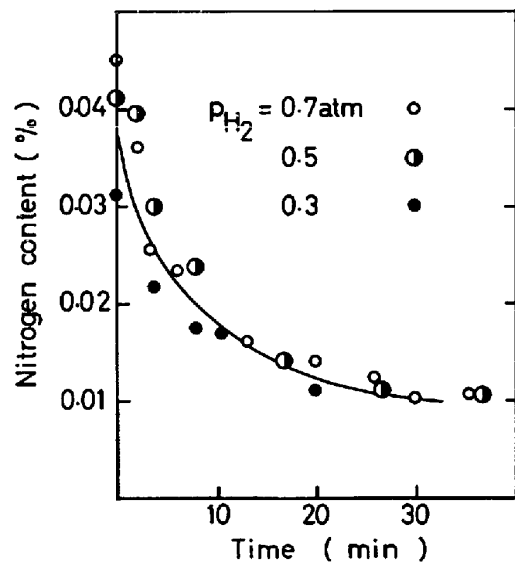


Fig. 7. Denitrifying curve of 25%Cr ferroalloy by argon-hydrogen plasma.

る。溶鉄と同じ実験条件で行ない、初期濃度の 0.011% から 40 min 間で 0.0065% になった。

4.2.3 60%Cr-Fe 合金の脱窒

Fig. 8 に MgO るつぼでの合金の脱窒を各水素分圧について行なった結果を示した。試料は 2 kg, 浴温は 1750°C である。脱窒速度は水素分圧および試料中 N 濃度に大きく依存している。 $N=0.15\%$ から 0.05% まで低下するに要する時間は $P_{H_2}=0.7$ atm で 20 min 間であるのに対し、0.5 atm では最終 $N=0.04\%$ に到達するのに要した時間は 60 min 間であった。

4.3 アルゴン-CO₂ 混合ガスプラズマによる溶鉄の脱炭

内径 65 mm の MgO るつぼにそれぞれ 720 g あるいは 840 g の試料を入れ、浴温 1600°C で行なった。プラズマ・トーチのタングステン陰極は CO_2 によつて酸化されるために消耗が激しく、高い CO_2 分圧の実験は困難であつた。

各 CO_2 分圧で行なった脱炭の結果を Fig. 9 に示した。脱炭速度は CO_2 分圧に比例し、 CO_2 のガス利用率は、 $CO_2 + C = 2CO$ なる総括反応で脱炭が進行すると仮定すれば、炭素濃度が 0.5% から約 0.08% までの高炭素領域では 100% になった。

5. 考 察

5.1 熱力学的考察による反応生成物と反応温度の推定

水素プラズマによる溶融金属の脱炭および脱窒の際、どのような反応が実際に起こっているかを考察する必要がある。水素-アルゴン混合ガスがプラズマ化すれば、10 000°C 以上になり、プラズマ中の水素は水素原子およびイオン状態で存在する⁶⁾。しかし、プラズマがジェットとして温度の相対的に低い金属面に吹きつけられたと

き、界面ではガス側の温度が降下すること、および金属側が陽極として作用しているために、+に荷電した水素イオンは電気的な反撥力を受けてイオン状態のままでは金属表面に到達しにくいことが考えられる。これらを考察すれば水素は原子または分子状態で反応に関与すると考えられる。

5.1.1 脱炭の場合

水素が原子状態 H で脱炭反応に関与すれば、反応生成物として可能性のあるガス種は CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₂ などであり、これらの反応を列挙すれば次のように表わされる。

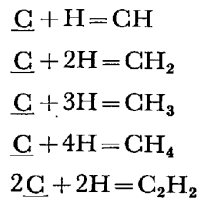


Fig. 10 はこれらの反応の熱力学的データ⁶⁾⁾ を用い $h_C = 0.2$ として、温度と各種ガス分子の分圧の関係を P_H をパラメーターとして表わしたものである。 $P_H = 0.1$ atm の場合 2 670K 以下の温度で最大の分圧を示すものは CH₄ であり、ついで CH₃, C₂H₂, CH₂, CH となる。 P_H が大きくなるほど、他のガス種に対する P_{CH_4} の比は大きくなり、 $P_H = 0.9$ では 3 000K 以下で P_{CH_4} が

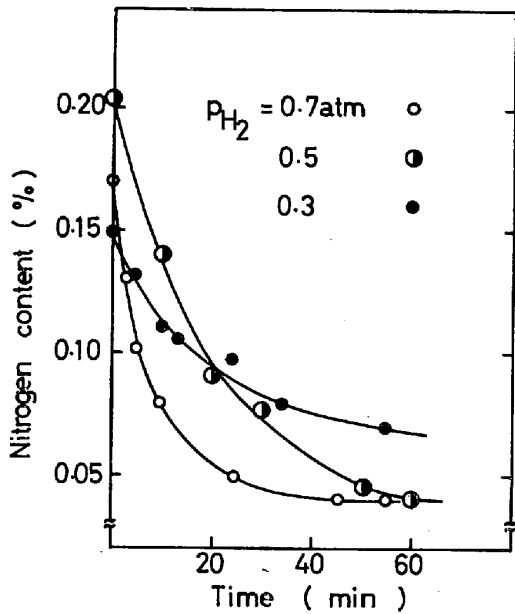


Fig. 8. Denitrifying curves of 60%Cr ferroalloy by argon-hydrogen plasma with various partial pressures.

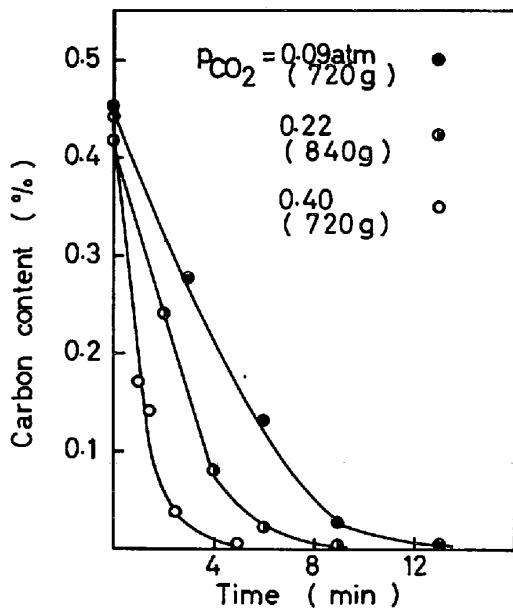


Fig. 9. Decarburization curves of iron by argon-CO₂ plasma with various partial pressures.

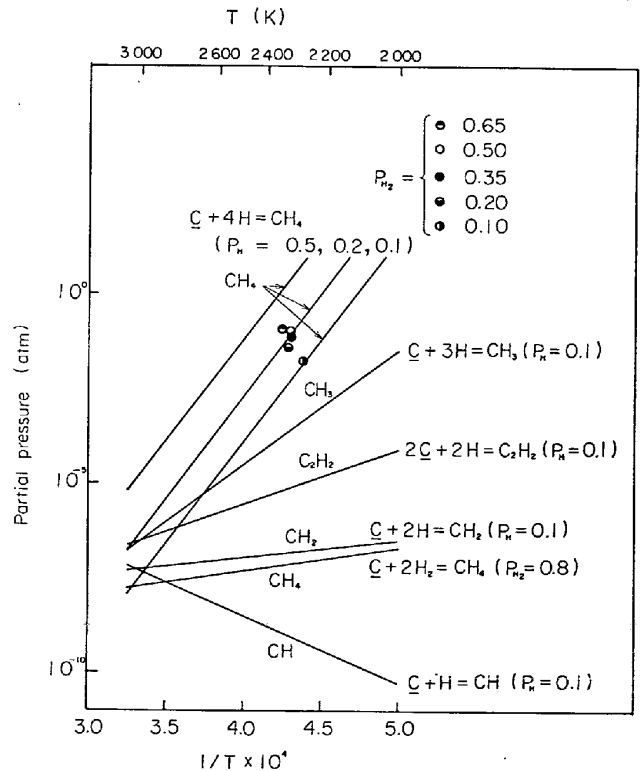


Fig. 10. Partial pressures of possible product gases on decarburization for $h_C = 0.2$ (0.2% for iron).

最も大きい。Fig. 10 には分子状水素 H_2 が反応に関与するとして $P_{H_2}=0.8$ の時の P_{CH_4} を併記したが、水素 H の解離度が 100% として求めた $P_H=0.89$ (全圧=1 気圧) の場合と比較して、圧倒的に小さく、2500K では一方の 0.9 atm に対し 4×10^{-8} atm にしかない。仮に、プラズマ中でほとんどすべて解離していた H が溶鉄に衝突した時、火点温度での $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 反応の平衡が成立しているとすれば、熱力学的に当然のこととして、 H と平衡する P_{CH_4} の値は H_2 の場合と同じである。図中○印は実測の脱炭速度から、反応生成物中の C を 1 原子分子として雰囲気中の平均分圧

$$P_{CH_4} = \frac{dC}{dt} \times \frac{Q}{22400} \times \frac{273}{T}$$

を求めたもので ($\frac{dC}{dt}$ [mol/min], ガス流量 $Q=8000$ cc/min, $T=300K$, $C=0.2\%$)、この値は実際の界面の分圧を下まわらない。ここで反応界面での分圧 P_{H^*} としては、 $P_{H^*}=4P_{CH_4}$ に等しいと仮定してプロットしてある。ここで P_{H^*} は H_2 が全圧 1 気圧として 100% 解離した時に得られる P_H であるので、界面分圧 P_{H^*} は解離して到達した H から CH_4 の生成に消費されたものを除いたものになっている。その場合の温度を読みとると $P_{H_2}=0.8$ atm を例外とて $P_{H_2}=0.1 \sim 0.65$ の範囲で 2300~2350K を示している。実際には H の一部が再結合していることを考慮すると、 P_H はより低い値と思われるので、温度は上述の値よりも低く見積られる。したがって、上述の温度が反応場所の平均温度として最大値であろう。なおこの温度は火点を含む反応界面全体の平均温度を意味し、火点温度そのものはさらに高いものと思われる。実際に二色光高温計で火点温度の測定を試みたが、プラズマの金属浴面への反射のために不可能であった。反応場所の平均温度は約 2350K を越えないとしたものの、火点温度そのものも浴が沸騰していないので、鉄の b.p (3145K) よりも低いこと、モリブデン (m.p., 2890K) を同じ条件で溶融するには、鉄より熱伝導度が大きいためもあり約 50% 電力を増加しなければならなかつた経験から上述の平均温度と非常に大きな差があるとは考えられない。

以上の議論から反応物質は H_2 でなく、原子状水素 H である。すなわち、プラズマ・ジェット中で解離した H が $2H \rightarrow H_2$ の反応をかなり凍結したまま、直接 C と反応することを意味する。また水素分圧、反応温度によるものの、 CH_4 が主たる生成物質であると考えられる。本実験では生成ガスの分析をしていないので、この推測の妥当性を確かめてはいないが、分析をしたにしても仮り

に CH , CH_2 , CH_3 などが生成しても低温では CH_4 が安定なので火点温度でのガス組成を正しく知ることは不可能で、冷却の組成変化は免れない。したがって現状では上述のような熱力学的推測の方がむしろ確かではないかと考え、以後脱炭反応の生成物は CH_4 のみであるとして議論を進めることにする。

5.1.2 脱窒の場合

脱炭の場合と同様に、熱力学的計算をしたものを Fig. 11 に示す。可能性のある水素化合物、 NH , NH_2 , NH_3 、のうち、事実上どのような条件でも、最大の分圧を示すものは NH_3 である。しかしながら、脱窒の場合は脱炭と異なり、 N は N_2 ガスとしても除去されるので P_{N_2} の値も併記した。これによれば $P_H=0.1$, $h_N=0.02$ の場合 2100K, $P_H=0.5$, $h_N=0.02$ で 2400K 以上では $P_{NH_3} < P_{N_2}$ となり、火点附近での脱窒の主なガス種は N_2 が主な生成物で、 P_{H_2} が高くなると NH_3 として除去される部分も増加すると考えられる。火点より離れた温度の低い所では、 H の寿命が短いとすれば、通常の場合と同様 N_2 として脱窒すると思われるので、全体として NH_3 として除去される条件はかなり狭い。上述の議論は Fe-N 系のものだが、60Cr の場合については $h_N=0.1\%$, $h_N=0.002$ につき、同様の計算をすると、Fig. 11 に示すとおり、 $P_H=0.1$ で 2220K, $P_H=0.5$ で 2530K 以下で $P_{NH_3} > P_{N_2}$ になる。この臨界温度は P_H が大きいほど、 h_N が小さいほど高くなる。実際の火点温度は正確にはわからないものの、脱炭の実験結果から

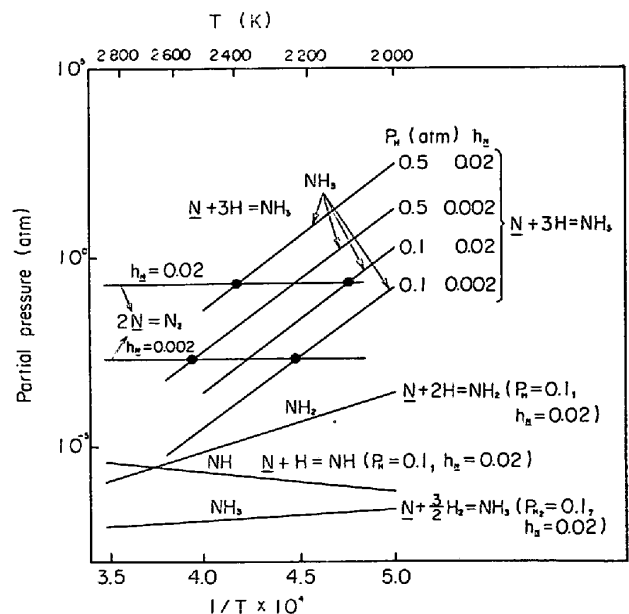


Fig. 11. Partial pressures of possible product gases on denitrogenization for $h_N=0.02$ (0.02 % for iron) and 0.002 (0.1% for 60% Cr-Fe).

推測して 2400~2600K 附近と思われる、またアルゴンだけを用いても 60Cr 合金の場合は脱窒しないことから、この場合は火点附近での NH_3 の生成のみが脱窒に寄与していると思われる。25Cr合金の場合は $h_N=0.004$ ($N=0.04\%$) 程度の本実験の条件では N_2 , NH_3 ともに反応生成物であろう。実際の Fe-N 系の脱窒速度から N_2 のみが生成するとして脱炭の場合同様に界面の $P_{\text{N}_2}^*$ を計算し、さらに界面での N_2 と化学平衡を仮定して界面の h_N^* を算出すると、 $P_{\text{N}_2}=0.1$ の場合バルク濃度 $h_N=0.02$ の約 1/3, $P_{\text{N}_2}=0.05$ の場合約 1/4 に相当している。

5.2 反応機構の検討

プラズマの実験では先に述べたように、反応温度および反応界面での P_{H_2} の解離度、すなわち水素原子の分圧 P_H が不確かなために、反応場所が自由表面なのか、あるいは火点近傍だけなのか明らかでなくそのために以下に述べる反応機構はあくまでも推測の域を出ない。実験的にも電力を一定にしてプラズマ混合ガス中の水素の割合を変えることは、プラズマの安定性上の制約から不可能であることなど、反応機構を解明するための厳密な実験は困難であった。

ガス-メタル反応の律速過程としては大別して、1) ガス側の物質移動、2) 化学反応、3) 液側の物質移動のいずれかまたはそれらのコンビネーションが考えられるが、2) の化学反応は高温反応であること、H は不安定で H_2 への再結合を含めて他物質と結合しやすい状態にあること等の理由で、実験結果に特異なものがない限り考察の対象にしなかつた。

5.2.1 脱炭反応

(1) 溶鉄の脱炭

ガス側物質移動

ガスジェットによるガス側物質移動速度として N_2 によるナフタリンの昇華速度から谷口ら⁹⁾ は次の諸式を提出している。

$$H/d > (H/d)_c = 0.0276 \cdot (Re)^{0.66} \cdot (r/d)^{1.50} \quad (1)$$

では

$$Sh = 0.10 \cdot Re \cdot (r/d)^{-0.25} \cdot (H/d)^{-0.5} \quad (2)$$

$H/d < (H/d)_c$ では

$$Sh = 0.602 \cdot Re^{0.66} \cdot (r/d)^{-1} \quad (3)$$

$$Sh = (0.32 \sim 0.50) \cdot Re^{0.66} \cdot Sc^{0.5} \cdot d/r \quad (4)$$

ここで $Sh \equiv \frac{kd}{D}$, $Re \equiv \frac{\mu u d}{\rho}$, $Sc \equiv \frac{\mu}{\rho D}$, k は物質移動係数 [cm/sec], D は拡散係数 [cm²/sec], μ は粘性 [poise], u はガス流速 [cm/sec], ρ はガスの密度 [g/cm³], H はランス高さ [cm], d は代表長さで、

ここではノズル直径 [cm], r は試料表面の半径 [cm] である。

その後、彼等は他の常温系や黒鉛の CO_2 -CO ガス燃焼実験から (2) 式を拡張して一般式として (4) 式を求めている⁹⁾。本実験のランス高さ $H=2.5$ cm では、 $H/d > (H/d)_c$ となるため (3) 式の一般式として (2) (4) 式間の関係がそのままに適用できるとして (5) 式を導き以後の計算に用いた。

$$Sh = (0.0537 \sim 0.0839) [Re \cdot (Sc)^{0.5} (r/d)^{-0.25} \cdot (H/d)^{-0.5}] \quad (5)$$

これらの式を本実験で適用する時、反応場所すなわち反応面積が明らかでないため、 r の値を変数として $\bar{H}=2.5$ cm, $d=0.5$ cm, $P_{\text{H}_2}=0.5$ 気圧, 流量 8 l/min (300 K), $T=2400$ K にして計算をした。水素は全圧 1 気圧として解離度 100% を仮定し $P_H=0.66$ atm, $\rho=1.17 \times 10^{-4}$ g/cm³ が得られる。 D は原子状水素の諸データがないために $D_{\text{Ar-H}_2}$ で代用して 26.11 cm²/sec, 同様に $\mu=9.28 \times 10^{-4}$ poise が計算される¹⁰⁾。また $u=6000$ cm/sec である。これらの数値を (5) 式に代入すると、 $Sh=(3.81 \sim 5.96) \times r^{-0.25}$ となる。反応面積を πr^2 と限定すれば、(くぼみの形状を考慮していない) $\dot{n}_H=(0.106 \sim 0.0165)r^{1.75} \cdot \Delta P_H$ になり、 \dot{n}_H は H の反応界面への移動速度 (mol/sec) を与える。ここで ΔP_H は次のように概算した。すなわち $\dot{n}_H/\pi r^2=(k_H/RT)\Delta P_H=4\dot{n}_{\text{CH}_4}=4(k_{\text{CH}_4}/RT)P_{\text{CH}_4}^*=4\dot{n}_c/\pi r^2$ から $\Delta P_H=4(k_{\text{CH}_4}/k_H) \cdot P_{\text{CH}_4}^* \approx 4P_{\text{CH}_4}^*$ (k は物質移動係数) と仮定して求めたもので、この評価にはかなりの仮定を含んでいる。 $P_{\text{CH}_4}^*$ は先に述べたように実測脱炭速度から求めた排ガス中の平均 CH_4 分圧である。本実験での \dot{n}_c の実測値 6.78×10^{-3} mol/sec から r を逆算してみると、 $r=1.1 \sim 1.5$ cm になる。このようにして求めた r はガスの物質移動律速を仮定したときの、反応界面の半径を意味しており、実際の火点の観察から得られるくぼみの半径 $r=0.4 \sim 0.5$ cm に比べて大きい。この計算を文字通り解釈すれば、反応場所は火点よりも、外側まで広がってはいるが、全表面ではないことになる。5.1.1 での反応温度 2300~2350K はこの半径内での平均温度を意味しているので、かなり妥当と思われる。このような粗い計算がオーダー的に実測値を割によく説明できること、Fig. 12 で高炭素濃度域での脱炭速度が炭素濃度に依存しないことを考慮すると、この濃度範囲ではガス側の物質移動が律速であることを示唆している。

次に、高炭素濃度域の脱炭が時間とともに直線的に変化する場合、脱炭速度と P_{H_2} の間に直線関係が得られる。これは ΔP_H ないし $P_{\text{CH}_4}^*$ が P_{H_2} と比例すること

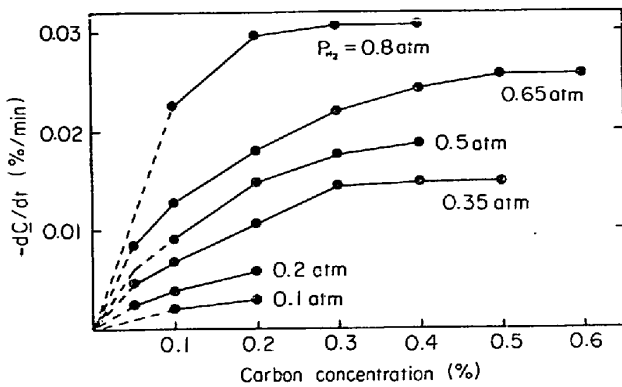


Fig. 12. Plots of the measured decarburization rates of iron melts against carbon concentration with various hydrogen partial pressures.

を意味している。先にも述べたように ΔP_H の正確な評価は、 H_2 の解離度その他がはつきりしないので、ここでは立ち入った議論は差し控えるが、いずれにしても、従来の O_2 ないし CO_2 ガス吹きつけの場合の脱炭反応でガス側物質移動律速としている議論と矛盾はないと思われる。

CO_2 による脱炭についても (5) 式を用いて同様の計算を行なった。すなわち、 $P_{CO_2}=0.4$ atm, 2400K, 流量 8000 cc/min の場合について、 $D=8.47$ cm²/sec, $\mu=8.47 \times 10^{-4}$ poise¹⁰⁾, 実測脱炭速度 2.17×10^{-3} mol/sec を用いると、反応面積の半径 $r=1.8$ cm と計算され、るつぼ半径 3.3 cm よりも小さい。この値は CO_2 を用いた場合は、プラズマ化しなくても脱炭する、すなわち反応がるつぼの自由表面全体で起こり得ること、脱炭の反応効率 100% (CO_2 の供給量に見合う脱炭速度が得られる) であるという実験事実から計算結果を厳密に解釈すれば、ガス側の物質移動よりもむしろ CO_2 の供給が律速するといえよう。いずれにしても、 CO_2 脱炭の場合もガス側が脱炭速度を決める大きな要因と考えられる。

液側物質移動

前述したように、プラズマ・ジェットを吹きつけているときは、浴の直下部に深さ約 5 mm, 径 10 mm 程度のくぼみが生じるが、ガス流をそのままにして電流を止めると、くぼみはほとんど消えてしまう。このくぼみの生成は加速電子流の運動エネルギーが熔融金属の攪拌を促進していることを示唆している。

ここで、プラズマ化されないアルゴン-水素混合ガスのガス流の運動量とプラズマ化した混合ガスの運動量を比較するために、DAVENPORT ら¹¹⁾ および松島ら¹²⁾ によつて提案されたジェット流によるくぼみ深さの式を応

用する。

$$\frac{\dot{M}}{\rho g H^3} = \frac{\pi}{2\alpha K^2} \frac{L}{H} \left(1 + \frac{L}{H}\right)^2 \quad (6)$$

ここに、 $\dot{M} = \frac{\pi}{4} \rho' u^2 d^2$ はジェットの単位時間当りの運動量 [g·cm·sec⁻²] で ρ' はガス密度 [g·cm⁻³], u はガス速度 [cm·sec⁻¹], d はノズル径 [cm], ρ は熔融金属密度 [g·cm⁻³], g は重力加速度 [cm·sec⁻²], L はジェットによる液面のくぼみ深さ [cm], H は静止液面からノズルまでの距離 [cm], K は Reynolds 数に依存するジェット定数で 6.2¹²⁾, α はくぼみ形式に関するエネルギー損失度で 0.36¹²⁾ の値をとる。本実験のプラズマ化されない混合ガスの条件、 $P_{H_2}=0.5$ atm では、 $\rho'=1.17 \times 10^{-4}$, $u=5.44 \times 10^{-3}$, $d=0.5$, よつてジェットの運動量 $\dot{M}=6.78 \times 10^2$ g·cm·sec⁻² が得られ、この値と $\rho=6.5$, $H=2.5$ を (6) 式に代入すれば、プラズマ化されない場合のくぼみ深さとして $L=0.14$ cm が得られる。この値はプラズマ化しない場合の観察から妥当と思われる。一方、プラズマ化した混合ガスのジェットによつて生じた観察によるくぼみ深さ $L=0.5$ cm とその他の上述した数値を (6) 式に代入して \dot{M} を求めればプラズマ化した時のジェットの運動量はプラズマ化しないときの約 4 倍、また $L=0.3$ cm としても約 2 倍に達している。これらはプラズマ化による攪拌促進効果の尺度と考えられる。

次に松島ら¹²⁾ の熔融銀に酸素ジェットを吹きつけた際の、酸素の液側物質移動速度式を本系に適用し、溶鉄側の C の物質移動が律速するとした場合に得られる脱炭速度を推算してみる。

松島らは見掛けの物質移動係数を k^* として

$$k^* = 4.3 \left(\frac{L}{R^*}\right)^{2.5} \quad (7)$$

を与えている。ここで R^* はジェットの運動量が浴面上で中心の値の 1% になる半径で、 $R^*=1.07\sqrt{K}(H+L)$ で与えられ、先に述べたように $K=6.2$ である。今、反応がくぼみのみで生じているとすれば、

$$\dot{n}_C = \pi R^{*2} k^* \Delta C = 32.5 L^2 \left(\frac{L}{H+L}\right)^{0.5} \Delta C \quad (8)$$

ここで \dot{n}_C は脱炭速度 [mol/sec], ΔC はバルクと界面の C 濃度差 [mol/cm³] である。一例として、 $C=0.4\%$ の場合につき $H=2.5$, $L=0.5$ として計算すれば、 $R^*=0.52$ cm になり、さらに $\dot{n}_C=7.2 \times 10^{-3}$ mol/cm³ が得られる。この値は最大の脱炭速度が得られた $P_{H_2}=0.8$ atm のときの 1.3×10^{-3} mol/sec, および CO_2 による脱炭速度の最大値 2.2×10^{-3} mol/sec よりも大きい。なおここで最終到達 C 値が 0.4% に較べた時ほ

とんど 0 であることから、界面濃度=0, すなわち、 $\Delta C = \underline{C} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ とした。観察の誤差を考慮して、仮に $L=0.3 \text{ cm}$ としても $R^*=0.5 \text{ cm}$, $\dot{n}_c = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol/sec}$ となつて、まだ実測値よりも大きい。ここで得られた R^* は先に述べたくぼみの半径の実測値約 0.5 cm とよく一致する。ここで反応場所をジェット吹きつけ部分のみに限定したが、これを広げれば計算値はさらに大きくなる。(8) 式を本系に適用する時、(8) 式から与えられる移動速度より大きめに考慮しなければならない要因としては、本系の方が (8) 式を与えた熔融銀系よりも S_c が 10 倍近く大きいこと、プラズマ化しているので局部的攪拌効果がより大きいこと、(7) 式の k^* は界面全体の平均値でジェット直下での k はより大きいこと、小さめに評価しなければならない要因は、本系の場合の容器半径/浴深さが銀系の約 $1/2$ であり、攪拌が浴下部まで十分でない恐れがあること、また上下方向に温度勾配があること等が考えられるが、結果論として、後者の要因がより大きく効いており、プラズマ・ジェットを使つても浴下部までは攪拌していないことを示唆している。

しかし、一般に、脱炭後期例えば前記例で $\underline{C} < 0.3\%$ では (8) 式から予想されるように、脱炭速度は \underline{C} 濃度にほぼ比例していることから、(8) 式をそのまま適用できないものの、低炭素濃度域では溶鉄側の \underline{C} の移動が律速過程のある部分を占めていると考えて差し支えなからう。溶鉄の脱炭の場合は後述する 25%Cr-Fe 合金の場合と異なり、この濃度範囲でも脱炭速度は水素分圧に依存している (Fig. 12)。これは P_{H_2} が大きい程大電力を使用せざるを得ず、したがつて浴の攪拌状態が異なることもあるが、先に述べたガス側物質移動過程も無視できず、いわゆる液側及びガス側の物質移動の混合律速と考えられる。

(2) 18-8 ステンレス鋼および 60Cr-Fe 合金の脱炭
18-8 ステンレス鋼の場合は先に述べた鉄の場合と異なり、脱炭挙動は P_{H_2} に依存せず、また Fig. 13 に示すように \underline{C} の対数と時間の関係が直線になることから浴側の \underline{C} の物質移動が律速過程と考えられる。その勾配は 0.017 min^{-1} で、(8) 式から計算される $0.054 \text{ min}^{-1} (L=0.3 \text{ cm})$, $0.183 \text{ min}^{-1} (L=0.5 \text{ cm})$ よりもかなり小さい。 \underline{C} の Fe-Cr 合金中の拡散係数の実測値は見い出せなかつたが、固体のデータ¹³⁾から推測すると Fe 中の約 40% である。したがつて Fe-C 系の場合よりも液側物質速度はかなり遅いために Fe-C 系の場合と異なりガス側の影響が相対的に無視できると解釈される。

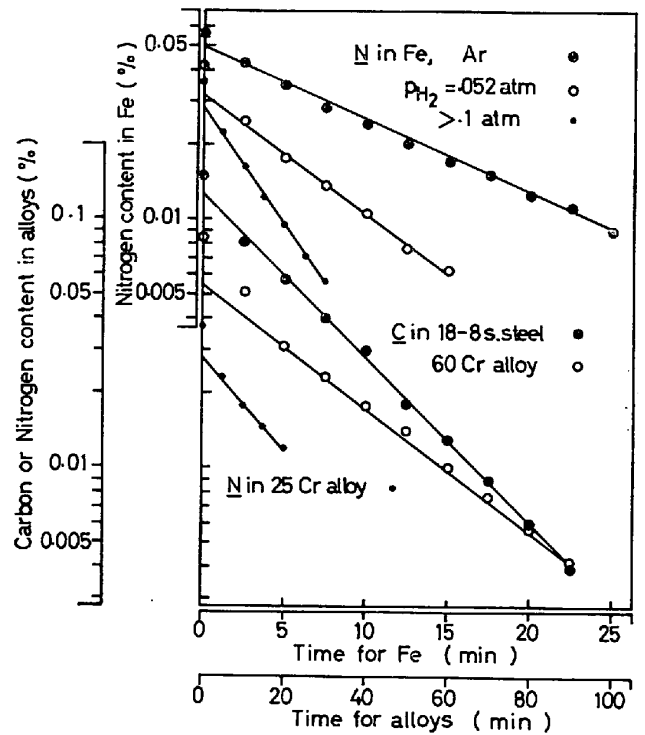


Fig. 13. Log of the carbon or nitrogen content versus the refining time.

60%Cr-Fe の場合も全く同様の挙動をしており、Cr 濃度の増加に伴う拡散係数の低下などにより、Fig. 13 の直線の勾配も 18-8 よりさらに小さく 0.012 min^{-1} となる。

5.2.2 脱窒反応

(1) 純鉄の場合

この場合の脱窒生成物は 5.1.1 で述べたように N_2 分子と考えられる。Fig. 6 に示すようにアルゴン-水素混合ガスの P_{H_2} を増加すると、0~0.1 atm までは脱窒速度が上昇するが、それ以上 P_{H_2} を上げて脱窒挙動に変わりはない。また N の対数と時間の関係は Fig. 13 に示すように直線である。これらの事実から、 P_{H_2} が 0.1 atm 以下の範囲では、 P_{H_2} が増加するに従い、酸素などの吸着による影響が存在して次第になくなり、最終的に $P_{H_2} \geq 0.1 \text{ atm}$ では溶鉄中の窒素の物質移動のみによつて決まる脱窒速度を示すようになると思われる。また、混合ガス中のアルゴン割合が多い時は、水素よりもアルゴンの窒素および酸素の洗浄効果が低いと思われるので脱窒しにくいことも考えられる。

$P_{H_2} \geq 0.1 \text{ atm}$ の場合について、(8) 式を用い Fig. 13 の勾配を計算すると、 $L=0.3 \text{ cm}$ として 0.081 min^{-1} , $L=0.5 \text{ cm}$ として 0.275 min^{-1} となり、実測の 0.097 min^{-1} とかなりオーダ的に一致する。この計算では火点のみを反応場所としたが、 N_2 の生成を考えている

ので、金属自由表面をすべて考慮すれば、計算値は実測値よりもはるかに大きい。計算の仮定についての議論は脱炭の項で述べたので省略する。

(2) 25%Cr-Fe 合金の場合

25%Cr-Fe 合金の場合は $P_{H_2}=0.3, 0.5, 0.7$ atm で脱窒挙動は全く変化なく、Fig. 13 に示すように \underline{N} の対数と時間には直線関係が見られる。直線の勾配は Cr の存在による \underline{N} の拡散係数が純鉄の場合の約 1/3 に低下する¹⁴⁾ことに対応して 0.097 min^{-1} から 0.018 min^{-1} に低下している (拡散係数の減少よりも低下の割合は大きい)。この場合の脱窒生成物は N_2 と NH_3 の両者が考えられるが、反応速度が \underline{N} の物質移動によっている限り、その区別はできない。しかしながら、一般に、真空を用いない限りアルゴン吹きつけだけでは 25%Cr の脱窒は不可能なので⁴⁾、水素の使用は Cr を含まない場合に述べたように、少なくとも表面の清浄作用の面で効果があると思われる。

(3) 60%Cr-Fe 合金の場合

先に述べたように、脱窒生成物としては NH_3 のみが考えられる。脱窒速度は 25%Cr と比べてさらに小さくなり、再び P_{H_2} の依存性が現われる (Fig. 8)。また \underline{N} のレベルは全体として高く、 $P_{H_2}=0.3, 0.5$ atm の場合 0.04% 以下には下らない。界面濃度をこのレベルにおいて (8) 式から求めた計算値は、拡散係数の低下も考慮すると、 $P_{H_2}=0.5$ atm の場合の実測値と割によく一致するが、液側の物質移動だけでは P_{H_2} 依存性が説明できない。したがってこの場合はガス側の物質移動も考慮しなければならないと思われる (混合律速)。Fig. 14 から見ると反応速度は各 \underline{N} 濃度で $P_{H_2}^{3/2}$ に比例しており、 $3H + N = NH_3$ の反応で $P_{NH_3} \propto k_N \cdot P_H^3$ と表わされることと関係があるかも知れない。

6. 結 論

- 1) 水素プラズマは鉄および鉄-クロム合金の脱炭および脱窒に有効である。
- 2) 25%Cr-Fe 合金では、耐食性条件 $\underline{C} + \underline{N} < 100 \sim 130$ ppm を満足し、その値は 85 ppm まで低下した。
- 3) プラズマ・ジェット脱炭および脱窒の反応機構について考察した。

最後に本研究は文部省の科学研究費によるものでありまた、本研究の遂行にあたり協力を惜しまれなかつた田中哲三、堤雅明、塩見純雄および井上安太郎の諸氏に感謝いたします。プラズマ溶解装置の設置にあたっては、大同製鋼および新日本製鉄基礎研究所より御助言いた

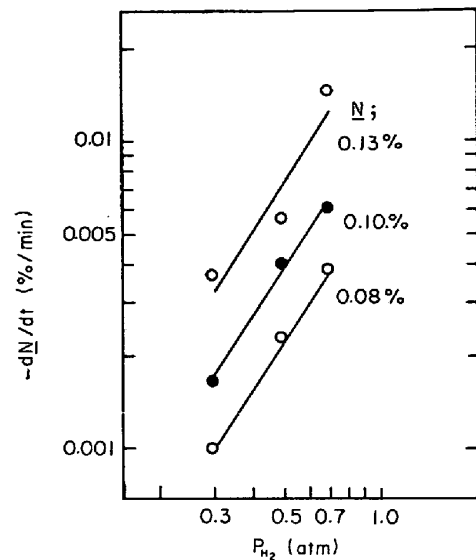


Fig. 14. Log plots of the measured denitrogenization rates of 60%Cr ferroalloys against p_{H_2} .

いたことを附記します。

文 献

- 1) ゲ・ア・ファルナソフら：プラズマ溶融，(1968)，日・ソ通信社訳
- 2) Proc. Fourth International Conference on Vacuum Metallurgy, (1974) p.139~150
- 3) J. J. DEMO: Met. Trans., 5 (1974), p.2253
- 4) 萬谷ら：鉄と鋼，60 (1974)，p.1443
- 5) 早川，松本：プラズマ化学とその応用，(昭 46)，裳華房
- 6) JANAF Thermochemical Tables, Clearing house
- 7) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, Editor: Thermochemistry for Steel making, Addison Wesley Pub., (1963)
- 8) 谷口，菊地，前田：鉄と鋼，59 (1973) No. 11, p.130
- 9) 谷口，菊地，前田：鉄と鋼，60 (1974) No. 11, p.73
- 10) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 21, p.511, John Wiley & Sons, Inc.
- 11) DAVENPORT, et al: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, ed. by A. W. Hills, (1967), p.228, Inst. Min. Met.
- 12) 松島，森：鉄と鋼，57 (1971) p.1636~44
- 13) M. HARTL and H. WEBER: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) p.609~612
- 14) K. DAVID and J. A. SCHUNTZ: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) p. 215~217