

プラズマ溶解における窒素の挙動*

武田 紘一**・中村 泰***

Behavior of Nitrogen in Plasma Jet Melting

Koichi TAKEDA and Yasushi NAKAMURA

Synopsis:

Nitrogen absorption in plasma jet melting of iron was studied by using A-N₂ and A-H₂-N₂ mixtures. The electric power supplied was 20 kVA (DC), the total pressure inside a melting furnace was 30 Torr, and nitrogen partial pressure was less than 5 × 10⁻² Torr. Under these conditions nitrogen gas was almost completely dissociated in plasma jet. Little bubbles were visually observed.

The obtained results were summarized as follows.

(1) Nitrogen solubility of liquid iron (nitrogen concentration in a steady state) is found to be approximately 100 times as great as the one expected from thermodynamical equilibrium at 2 000 °C. The solubility increases in proportion to the square root of nitrogen partial pressures. Sulfur increases the solubility.

(2) It may be concluded from these results that the solubility is determined by the rates of absorption and desorption reactions occurring on the melt surface; that is, N + □ = N(ad) = $\frac{N}{\sqrt{P_N}}$ + □ at the arc spot and 2N + 2□ = 2N(ad) = N₂ + 2□ on the rest surface, where □ is the vacant site on the surface and N(ad) the adsorbed nitrogen.

(3) Hydrogen in the mixture decreases the solubility of nitrogen. This effect of hydrogen can be explained by that in a boundary layer adjacent to the melt surface, nitrogen atom is converted to hydrogen-nitride such as NH, NH₂ or NH₃.

1. 結 言

金属の精錬や溶接に、プラズマジェットを利用しようとする試みは、最近数多く行なわれている。しかしながら、プラズマジェットで溶解された溶鋼中には、しばしば異常高濃度で窒素が吸収されていることがある。このような異常高濃度の溶解窒素は、凝固途上での気孔の生因となるし、時には鋼材性質の劣化原因ともなる。したがって、プラズマの利用を考えるにあたっては、溶解時の窒素の挙動をよく把握しておくことが必要である。このことに関して、従来より多くの研究がなされており、いろいろなことが明らかになっている。その主要な点は以下のとおりである。

(1) 窒素の異常吸収の原因は、気相に存在する解離窒素である。アーク放電下では、高温により、窒素分子の一部が解離し、活性な窒素原子になっている¹⁾。

(2) 鋼中に溶解する窒素の濃度は、窒素ガスの吸収速度と放出速度との釣合いで定まる。これは非平衡状態

あり、熔融表面積、プラズマ照射面積および表面状態は溶解窒素濃度と密接な関係をもつ²⁾³⁾。

(3) 水素プラズマを用いた溶解における脱窒速度はアルゴンプラズマに比較して大きい⁴⁾。

これらの結論は重要であるが、従来の実験では、プラズマ中の窒素の解離度が実験的に明らかでなく、このため、定量的検討が十分加えられず、詳細な反応機構の解明もできなかつた。著者らは、従来定量的解析を困難にしていた要因のいくつかを取り除いた実験を行ない、反応モデルを考察した。すなわち、プラズマ中の窒素ガスの解離度を十分高くして、ほぼ完全解離状態を実現し、解離窒素ガスの挙動を純粋に把握できるようにした。また、溶解中溶鋼に気泡が発生することを抑制し、反応界面積を常に一定に保つて実験を行なつた。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は、プラズマ溶解炉、プラズマジェット用直流電源(最大出力 80kW)排気装置およびガス供給装置

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和51年5月17日受付 (Received May 17, 1976)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

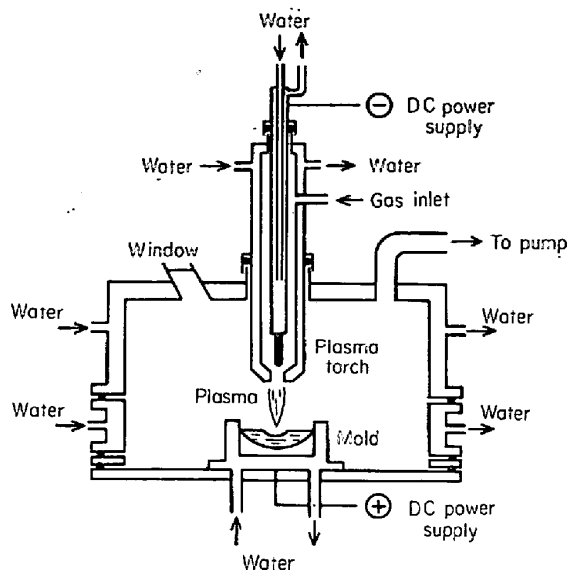


Fig. 1. Plasma-melting furnace.

より構成されている。プラズマ溶解炉の概略を、Fig. 1 に示す。溶解炉は減圧雰囲気ガが保持できる密閉系であり、炉内を真空にした場合のガス漏洩量は 10^{-2} Ncc/min 以下である。

溶解試料は電解鉄を真空溶解した純鉄組成 ($<0.006\%$ O, $<0.006\%$ S, $<0.005\%$ C) のものである。各ヒート試料重量は約 1 kg で円板形状 (径 8 cm, 厚さ 2.5 cm) である。水冷金属モールドを用いて、容器からのガス放出や酸素汚染をさけた。試料をセットし、炉内を 10^{-3} Torr 以下に排気した後、アルゴンまたは、アルゴン-水素ガスを供給する。ガスはすべてプラズマトーチを通して供給している。ガスの供給量と排気量を適当に調節することにより、炉内圧力を一定の減圧値に保持する。プラズマトーチにアークを点弧した後、所定の分圧になるように流量を調節した窒素ガスの供給を始める。ガスはすべて市販のボンベ充填の高純度ガスを用い、特別な精製装置は使用していない。アルゴンの純度は、公称 99.999%A であり、 <5 ppm N_2 , <1 ppm O_2 仕様のガスである。水素ガスについては、 <20 ppm N_2 , <3 ppm O_2 、窒素ガスでは <0.2 ppm O_2 である。プラズマアークはトーチ内電極を陰極とし、溶解試料を陽極とする移行型である。陽極・陰極間に供給される電力は溶解中一定で約 20kW としている。供給ガスがアルゴンの場合、電流・電圧値はそれぞれ、700A, 29V である。水素を混合していくと電圧値は上昇する。電力を一定に保つために電流値を下げる。A-27% H_2 ガスでは、電流、電圧のそれぞれの値は、680A, 32V である。のぞき窓からの観察によれば、十数秒で試料の全表面が溶解する。水冷モールドのため、試料全体が溶けることはない。Fig.

1 のプール形状はマクロ組織から推定したもので、溶解部分の重量は約 200 g と考えられる。温度分布および熱流を一次元と単純化し、トーチのエネルギー効率を 70% として、試料表面下 200 g が溶融し熱的定常状態となる時間のオーダー計算を行なうと、100 sec の値が得られる。

プラズマジェットの高温により、供給ガスの一部は解離状態となる。温度が一定の場合、ガスの分圧が低い程解離する割合は高くなる⁶⁾。実験では完全解離に近い状態を作るために、供給窒素ガスの分圧を極力低くおさえ 2×10^{-3} Torr \sim 5×10^{-2} Torr とした。窒素ガスをアルゴンまたはアルゴン-水素ガスで希釈し、炉内全圧は 30 Torr の一定値に保つた。この範囲で得られるプラズマ中の窒素の解離度は、後述するごとく、70% (重量比) をこえている。窒素分圧に比して全圧が高い ($0.007 \sim 0.17\%$ N_2) ために気泡の形成は抑制されている。のぞき窓よりの観察では、窒素分圧 0.02 Torr 以下では気泡の発生は認められない。

プラズマアークへの電力を断つと、試料は水冷モールド内で急速に冷却される。表面の凝固が完了するまでに要する時間は 15 sec 程度である。完全に冷却した後、炉内より試料を取り出し分析を行なう。冷却後試料を切断してみると、中心部に気孔が存在する場合がある。実験範囲では表面に貫通する気孔は見られず、大きさはおおむね 1 cm^3 以下であり、この気孔中へ放出されている窒素量は鋼塊の有している窒素量にくらべて十分少ないとみなしうる。窒素分析は、JIS-G 1228 にもとづく蒸溜中和滴定法によつた。

3. 実験結果

減圧プラズマ溶解過程での、溶鉄中の窒素濃度の時間変化の例を Fig. 2 に示した。図は 0.017% N_2 -A 混合ガスを 3 Nl/min の流量で供給した場合の結果である。混合比より計算される窒素分圧は、 5×10^{-3} Torr であ

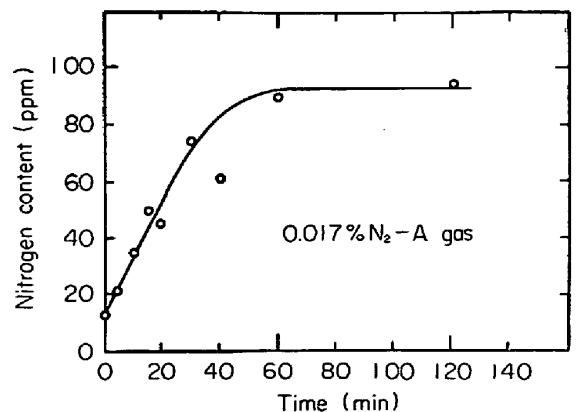


Fig. 2. Variation in nitrogen content with time.

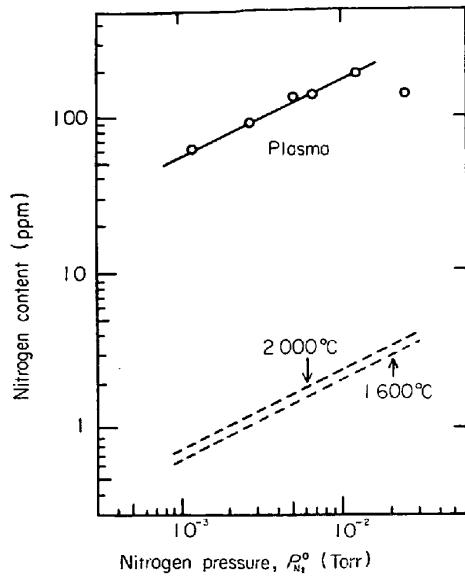


Fig. 3. Nitrogen content in liquid iron versus nitrogen partial pressure $P_{N_2}^0$ is the apparent pressure of nitrogen which is calculated from the inlet gas components and total pressure inside the furnace. Slope of a solid line is 1/2. Broken lines show relationship in thermodynamical equilibrium.

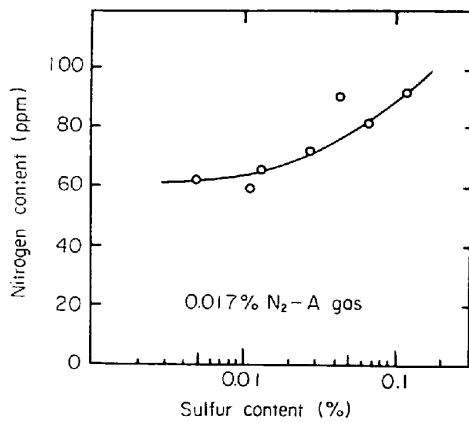


Fig. 4. Effect of sulfur on nitrogen content.

る。プラズマ照射開始後約 60 min で溶鉄中の窒素濃度は一定値に落ち着く。この一定値を定常溶解濃度とする。

Fig. 3 は N_2 -A 混合ガスのプラズマ溶解で、 N_2 の混合比を変化させて窒素分圧と定常溶解窒素濃度との関係を見たものである。図中、 $P_{N_2}^0$ は Appendix の (A-13) 式で計算される窒素分圧である。○印は実験点を示す。窒素分圧 0.02 Torr 以下の範囲では、窒素分圧の平方根と溶解窒素濃度との間に比例関係があることがわかる。(以後この関係を 1/2 乗則と呼ぶ)。窒素分圧が 0.02 Torr より大きい範囲では、溶鉄中に気泡が断続的に発生するのが観察される。このため脱ガスの反応面積が増加し、1/2 乗則からのずれがでてくる。図中の点線は、

非プラズマ溶解で期待される窒素分圧と溶解窒素濃度との熱平衡関係である。プラズマ・溶鉄系では、溶解窒素濃度は熱平衡値に比して二桁程高くなっている。

次に、表面状態が窒素濃度に及ぼす影響をみる。Fig. 4 は表面活性化元素を添加した場合の溶解窒素濃度の変化を調べたものである。酸素の影響を除くために、脱酸剤として炭素を溶解初期に添加している。これにより試料中の酸素濃度は 40ppm 以下になる。炭素濃度は 400ppm 以下である。硫黄の添加量を増すと窒素濃度は増加する。硫黄濃度が 0.2% 以上では、気泡の生成がみられ溶解窒素量の正確な測定は不能となる。

Fig. 5 は、プラズマ中の水素ガスの溶解窒素濃度に対する影響を示したものである。0.017% N_2 - H_2 -A ガスを用い、水素の割合を 0 から 27% まで変化させている。

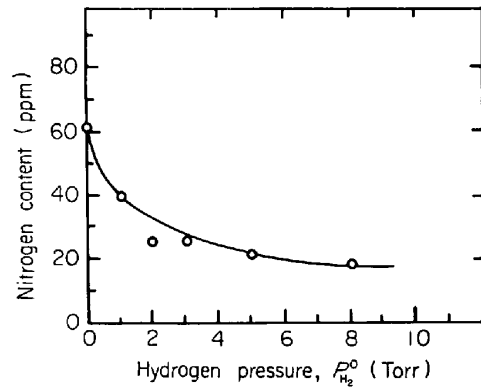


Fig. 5. Dependence of nitrogen content to hydrogen partial pressure. $P_{N_2}^0$ denotes the apparent pressure of hydrogen which is calculated from the inlet gas components and total pressure in the furnace.

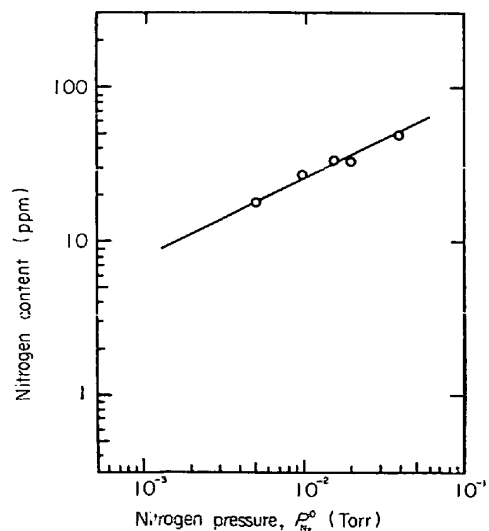


Fig. 6. Nitrogen content in liquid iron versus nitrogen partial pressure for N_2 -7% H_2 -A gas plasma. The slope of a solid line is 1/2.

酸素の影響を除くため、水素分圧 0 の場合は、炭素を添加して脱酸している。脱酸効果については、先の実験と同様である。混合ガスの流量は 3Nl/min である。水素の添加により溶解窒素濃度が減少する。

Fig. 6 は、水素量を一定にした混合ガス (N_2 -7% H_2 -A) を用いたプラズマ溶解での、窒素分圧と溶解窒素濃度との関係を示したものである。この場合も 1/2 乗則が成立していることがわかる。

N_2 -A ガスを用いたプラズマ溶解では、溶解中に溶鉄の硫黄濃度が増加することはない。脱酸、脱硫はおこらない。酸素は溶解初期に若干増加する傾向がある。 H_2 - N_2 -A ガスのプラズマ溶解では、硫黄、酸素ともに濃度が減少する。初期濃度 0.006% S, 0.0060% O の試料をプラズマ溶解した場合、3% H_2 混合ガスプラズマでは、60 min 溶解後 0.005% S, 0.0019% O になった。27% H_2 混合ガスプラズマでは、同じ条件で、0.004% S, 0.0007% O になる。

4. 考 察

4-1 窒素ガスの解離度

Fig. 2 よりプラズマ中の窒素ガスの解離割合について見当をつけることができる。窒素ガス-溶鉄系での熱平衡溶解度は、窒素分圧 0.005 Torr, 温度 2000°C では [%N] = 0.00012 である。温度が多少高いとしても溶解度が一桁も増すことはない。図では初期値においてすでに平衡溶解度を大きくこえている。したがって、時間とともに増加していく窒素量は、解離して活性になっている原子状窒素であると考えられる。溶鉄は正電位に保たれ、正イオンを排斥しているため、イオン化した N^+ の溶解は無視できる。供給窒素重量、解離窒素重量および溶解窒素増加量の間には、解離効率、溶解効率が 100% をこえることがないので、

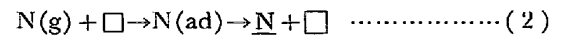
$$\text{供給窒素重量} \geq \text{解離窒素重量} \geq \text{溶解窒素増加量} \quad \dots\dots\dots (1)$$

なる不等式が成立する。したがって、解離度 (重量比) は、(溶解窒素増加量)/(供給窒素量) より小さくなることはない。Fig. 2 に示した、溶解初期の直線部分の勾配よりこの比を求めると、0.7 の値が得られる。ゆえに、本実験においてはプラズマ中の窒素の解離度は少なく見積つても 70% (重量比) をこえていると結論できる。またプラズマジェットが周囲の雰囲気ガスを巻き込んでいることを考慮すると、Appendix (A-11) 式に示すように吸窒速度は小さく観測されるので、0.7 の数値は解離度としては過小評価した値といえる。反応効率もあわせて考えるならば、プラズマ中での窒素の解離は、ほぼ完全

であるとみなしても大きな誤りはない。以後の考察ではプラズマ中の窒素の解離度を 1 として解析を行なう。

4-2 N_2 -A プラズマの窒素溶解量

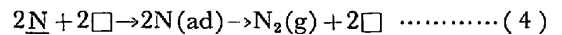
N_2 -A プラズマ溶解における反応の定式化を試みる。宇田らの指摘のごとく³⁾、ここでも吸収反応は $N(g) \rightarrow N$ を、脱窒反応は $2N \rightarrow N_2(g)$ を考える。更にこれらの反応の律速段階としては、表面状態が溶解濃度に影響することにより、表面化学反応を仮定する。吸窒反応式とし次式を考える。



ここで、 \square は表面の空サイト、 $N(ad)$ は表面吸着窒素を表わす。単位時間当りの吸収量 J_a は、

$$J_a = A_p k_a \theta \square P_N \quad \dots\dots\dots (3)$$

とかける。ここで A_p はプラズマ照射面積、 k_a は吸収反応速度定数、 $\theta \square$ は表面空サイトの割合、 P_N は表面での解離窒素分圧である。窒素の吸収反応としては、プラズマ照射部分以外での、解離していない窒素ガスの吸収も考えられるが、溶解能が極端に異なるので、この寄与分は省略した。脱窒反応は萬谷らの実験の結論⁶⁾に従い、化学反応 (4) 式の最初の過程が律速であると考え



単位時間当りの脱窒量 J_d は

$$J_d = A k_d \theta \square^2 [\%N]^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここで A は溶鉄表面積、 k_d は脱窒反応速度定数である。したがって、溶鉄中の窒素濃度の時間変化は次のようになる。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = k_a' \theta \square P_N - k_d' \theta \square^2 [\%N]^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで

$$k_a' = (100 A_p / \rho V) k_a \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$k_d' = (100 A / \rho V) k_d \quad \dots\dots\dots (8)$$

である。解離窒素分圧と供給窒素ガス流量の関係を考える際、プラズマ溶解では若干の注意が必要である。プラズマジェットでは、ジェットが周囲のガスを多量に巻き込んでいることが知られている⁷⁾。したがって、プラズマ中の窒素濃度が巻き込みガスにより薄められる効果や溶鉄から放出された窒素がプラズマジェットに巻き込まれ再び溶鉄中へ戻されるサイクル効果などを考慮せねばならない。巻き込みを考慮した溶解窒素濃度の時間変化は次式で与えられる。計算の詳細は Appendix に示した。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{1}{1 + \alpha_p^4} \{ 2k_a' \theta \square P_{N_2}^0 - k_d' \theta \square^2 [\%N]^2 \} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで α_p^1 は Appendix (A・12) 式で定義される巻き込み率に關係する量である. $P_{N_2}^0$ は (A・13) 式に示すように供給ガスの混合比と全圧より計算される, みかけの窒素ガス分圧である. (9)式より溶解窒素濃度の定常値を $[\%N]_s$ とすれば,

$$[\%N]_s = \left(2 \frac{k_a^1}{k_d^1} \right)^{1/2} \theta_{\square}^{-1/2} P_{N_2}^0{}^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

となる.

Fig. 3 において見られる $[\%N]_s$ と $(P_{N_2}^0)^{1/2}$ との間の比例關係は (10) 式の關係と合致する. 表面活性化元素と溶解窒素濃度との關係も (10) 式より説明することができる. すなわち, 表面活性化元素の添加により表面空サイトの割合 θ_{\square} が減少して, その結果 $[\%N]_s$ が大となる. 硫黄濃度と表面空サイトの關係は, 萬谷らの脱窒速度測定の実験⁶⁾ から

$$\theta_{\square} = (1 + 5.34[\%S])^{-1} \dots \dots \dots (11)$$

と求められている. この關係を用いて (10) 式を計算し, 本実験の結果と比較したものが Fig. 7 である. 図中の縦軸は, Fig. 4 に示した実験結果を $[\%S] = 0$ まで延長して得られる値 ($[\%N] = 0.062$) で規格化している. (10) 式を導出する際, 溶鉄表面の温度不均一による θ_{\square} の変化を無視し, 数値計算において 1600°C での θ_{\square} の値を用いているので, 厳密な数値の比較は適當でないが実験結果と計算値は定性的な一致をみている. 表面活性化元素としての酸素の濃度は, 萬谷らの結果⁶⁾ からみて, 硫黄より大きい影響をもつと思われる. 脱酸処理を行なっていない Fig. 2, Fig. 3 の結果と, 脱酸処理を行なった Fig. 4 以後の結果とで, 同一窒素分圧でも溶解窒素濃度に差がみられるのは, 酸素濃度の差によつていと考えられる.

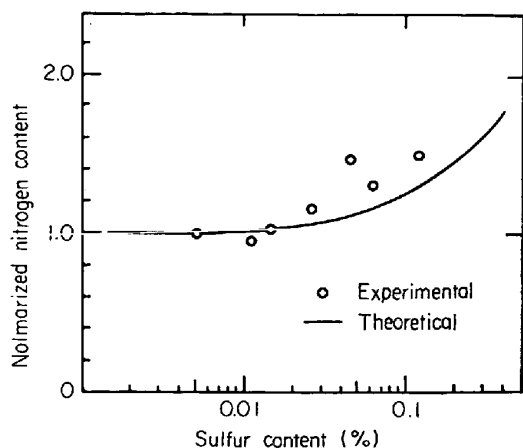


Fig. 7. Comparison of the observed effect of sulfur on nitrogen content with a calculated one expressed by the solid line. Ordinate denotes the ratio of the observed value of N content to the one expected $\theta_{\square} = 1$.

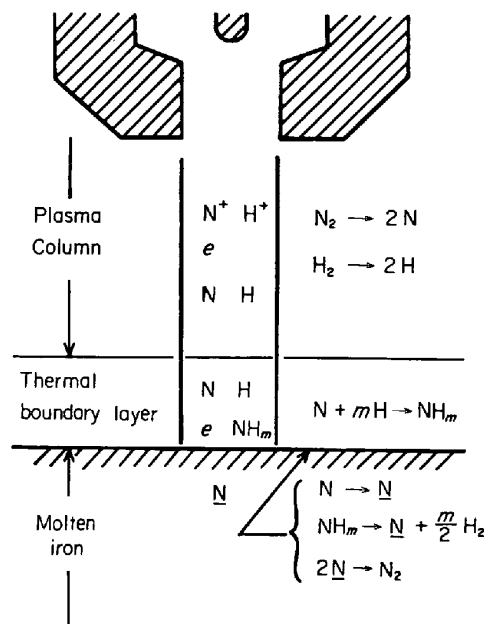
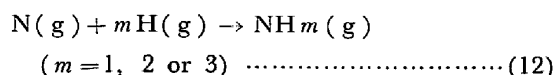


Fig. 8. Schematic diagram of the reactions in the system of plasma and molten iron.

4.3 N₂-H₂-A プラズマの窒素溶解量

4.3.1 N-H気相反応モデルを用いた考察

水素ガスがプラズマに入ると, 溶解窒素濃度が減少する. この現象を説明するために, 解離窒素ガスが解離水素ガスと反応して, 溶鉄に溶けにくい窒化水素ガスに変化するモデルを考える. プラズマ・溶鉄系で起きている反応の概念図を Fig. 8 に示した. 系を4部分に分割して考えている. すなわち, プラズマ柱の高温部分, プラズマと溶鉄表面が接している近傍の温度境界層部分, 溶鉄表面部および溶鉄内部である. プラズマ柱の高温部分では, プラズマガスは 6000K 以上の高温に達していると推定されている⁸⁾⁹⁾. 本実験のような低分圧の条件下では, 水素ガス, 窒素ガスともにこの温度でほぼ完全に解離しているとみなすことができる⁸⁾. 窒素ガスの完全解離については 4.1 節で述べたように実験的に確認している. 温度境界層は, 溶鉄により冷却されている温度の低い領域である. アーク直下の溶鉄温度は明らかでないが, $2000\text{K} \sim 2600\text{K}$ の範囲にあると考えられている¹⁾¹⁰⁾. この温度範囲では, 水素原子が多量に存在していれば, 次式



の反応の進行が熱平衡論から考えて可能である. 2300K で熱平衡を仮定した場合, 解離窒素が窒化水素に変換される割合を Fig. 9 に示した. 溶鉄表面では, 解離窒素ガスおよび窒化水素ガスの表面吸着反応が起こっている. 吸着窒素が窒素分子となつて放出される反応も同時

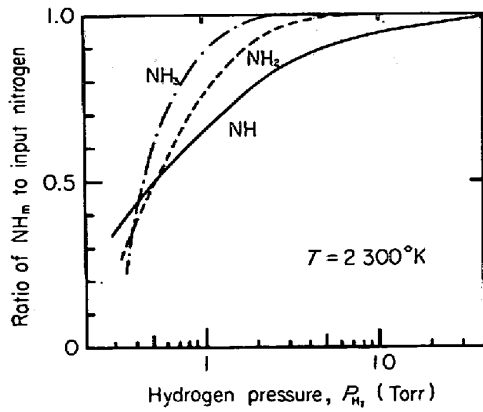
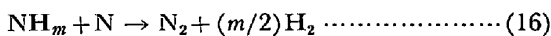
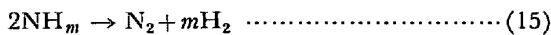
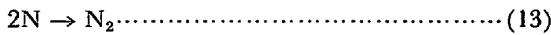


Fig. 9. Ratios of partial pressure of possible product gases to input nitrogen gas under thermodynamical equilibrium conditions at 2300K.

に起こっている。窒素原子としての放出は、この温度では起こらない。表面での水素の吸着、放出反応は、考慮外においた。このモデルでの数値計算を行ない、実験値との比較を行なつてみる。N-H 反応が起きているということの他に以下の仮定を用いる。(1)温度境界層内の温度は 2300K とする。(2)温度境界層内では N, H および NH_m は熱平衡にある。(3) N, H および NH_m の再結合反応、すなわち、



は起こらない。(4)低硫黄、低酸素試料を用いているので $\theta=1$ とする。水素を含まないプラズマでは炭素添加で脱酸しており、また水素を含むプラズマでは脱酸効果が大きいのでこの仮定は妥当である。これらの仮定のもとで、(6)式に相当する溶解窒素濃度の時間変化は

$$\frac{d[\%N]}{dt} = k_a'P_N + k_{am}'PNH_m - k_d'[\%N]^2 \dots\dots (17)$$

で表わされる。ここで k_{am}' は NH_m の溶鉄へのみかけの窒素吸収速度定数であり PNH_m は NH_m の分圧である。N, H, NH_m 間の熱平衡を仮定しているゆえ平衡定数を K_m 、解離水素分圧を P_H とすると、 PNH_m は

$$PNH_m = K_m P_N (P_H)^m \dots\dots\dots (18)$$

で与えられる。前節と同様、供給ガスの混合比より計算されるみかけの水素分圧、窒素分圧をそれぞれ

$$P_{H_2}^0 \equiv \frac{w_{H_2}^{ex}}{w_A^{ex} + 2w_{H_2}^{ex}} P_0 \dots\dots\dots (19)$$

$$P_{N_2}^0 \equiv \frac{w_{N_2}^{ex}}{w_A^{ex} + 2w_{H_2}^{ex}} P_0 \dots\dots\dots (20)$$

で定義する。 w_A^{ex} , $w_{H_2}^{ex}$ および $w_{N_2}^{ex}$ は、炉外より

供給する A, H₂ および N₂ それぞれのモル流量である。 P_0 は炉内全圧を示す。定常状態完全解離のもとでは、

$$P_H = 2P_{H_2}^0 \dots\dots\dots (21)$$

$$P_N + P_{NH_m} = 2P_{N_2}^0 \dots\dots\dots (22)$$

の関係が満足される。したがつて、定常窒素濃度 [%N]_s は、(17)~(22)式より

$$[\%N]_s = \left(2 \frac{k_a'}{k_d'} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{1 + K_m (2P_{H_2}^0)^m} + \left(\frac{k_{am}'}{k_a'} \right) \frac{K_m (2P_{H_2}^0)^m}{1 + K_m (2P_{H_2}^0)^m} \right]^{1/2} (P_{N_2}^0)^{1/2} \dots\dots (23)$$

となる。(23)式は、水素が存在してもなお溶解窒素濃度はみかけの窒素分圧の 1/2 乗に比例することを示している。これは Fig. 6 の結果と一致する。水素を加えない場合の溶解窒素濃度を [%N]_{so} とすれば、(23)式は、

$$[\%N]_s = [\%N]_{so} \left[\frac{1}{1 + K_m (2P_{H_2}^0)^m} + \left(\frac{k_{am}'}{k_a'} \right) \frac{K_m (2P_{H_2}^0)^m}{1 + K_m (2P_{H_2}^0)^m} \right]^{1/2} \dots\dots (24)$$

と書き直すことができる。平衡定数 K_m は 2300K では、標準自由エネルギー変化量¹¹⁾より $m=1, 2$ および 3 の場合それぞれ、 $\log K_1=2.85$, $\log K_2=5.68$ および $\log K_3=8.73$ である。(24)式の計算曲線を Fig. 10 に示した。(24)式においてなお、 (k_{am}'/k_a') の数値は未知であるので、みかけの水素分圧が 8 Torr での実験値からこの値を決定した。図中○印は実験点である。NH, NH₂, NH₃ のいずれの反応を考えても、数値的に大差がない。以上から、このモデルは結果をよく説明することがわかる。NH, NH₂ あるいは NH₃ のいずれが現実には優勢であるかは、現在得られている結果のみからでは判断できず、今後に残された問題である。

(13)~(16)式の再結合反応がないと仮定したのは次の

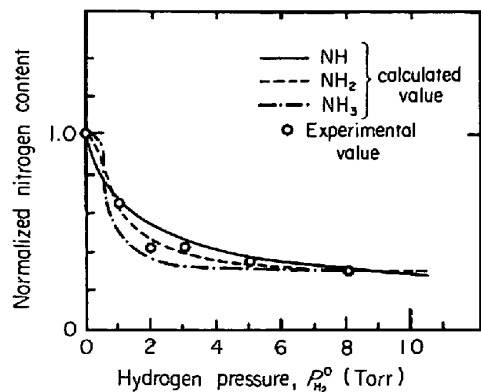


Fig. 10. Comparison of the observed effect of hydrogen plasma on nitrogen content with the theory. Ordinate is \bar{N} content normalized by that measured at $P_{H_2}^0=0$.

理由による。(13), (14)式の反応の緩和時間は, *J. P. RINK*⁽¹²⁾および *S. BYRON*⁽¹³⁾の実験結果より推定するとそれぞれ 100 sec および 50 m sec である。これに対し, 解離ガスが温度境界層内に溝在する時間を考えてみる。プラズマジェットの流れは通常音速に近いと考えられており 1000 m/sec 程度である。温度境界層内は, 激み点付近であるのでジェットは減速されているが, かりに, 1/1000 にまで減速されたとしても流速は 1 m/sec 程度である。一方境界層の厚さ δ は, 熱伝導方程式より近似的に

$$\delta \sim \kappa / (\rho c U) \dots\dots\dots (25)$$

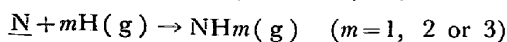
で与えられる。ここで κ は熱伝導率, ρ , c はそれぞれガス密度, ガス比熱である。 U はガス流速を示す。数値計算より $\delta \sim 0.1$ cm が得られる。したがって, ガスが境界層を通過する時間 τ は, $\tau \sim \delta / U \sim 1$ m sec となる。この値は, (13), (14)式の反応緩和時間にくらべて十分短い。これよりこれらの再結合反応は無視してよいことがわかる。また, 解離窒素原子同志の衝突頻度をあたってみると, 境界層内の滞在時間中に 1 ~ 10 回の衝突しか起こっていないことがわかる。このように, 本実験のような低窒素分圧下では衝突頻度が極めて小であることから, 解離窒素ガスの再結合反応が起こらないことが理解できる。(15), (16)両式の反応についても同様衝突頻度が少なすぎ, 反応の進行はないと仮定することは妥当である。

4.3.2 その他の反応機構の検討

プラズマガス中の水素は, 溶鉄の酸素・硫黄を除去し θ を大きくするので, (10)式に従って $[\%N]_s$ を小さくする作用をもつ。しかしながら本実験のように低酸素低硫黄の試料を用いている場合は, この効果は小さく結果を説明することはできない。かりに, 0.006% S, 0.006% O の試料が水素を含むプラズマ溶解で, 酸素・硫黄濃度とも零になつたとしても, 萬谷ら⁽⁹⁾の結果を用いて (10)式を計算すると $[\%N]_s$ の減少量はたかだか 10% である。

プラズマ中の水素が溶鉄中の窒素と反応し, 脱窒を促進しその結果溶鉄中の定常溶解窒素量が減少すると考えることもできる。金子ら⁽⁴⁾は水素プラズマを用いると, 高クロム鋼の脱窒速度が大きくなるという結果を得ている。この理由として解離水素ガスが高クロム鋼中の窒素と反応し, 窒化水素ガスとなり脱窒する機構を提案している。本実験においては, この反応が重要でないことを以下に述べる。

水素と溶鉄中の窒素の反応として考えられるのは,



$$\dots\dots\dots (26)$$

である。金子らの指摘のように, 熱平衡論的には, この反応の左から右への進行は可能である。この脱窒反応が優勢に起こっているとすれば, 定常溶解窒素濃度は次式より決定される。

$$2k'_a P_{N_2}^0 = k'_d [\%N]_s^2 + k'_{dm} [\%N]_s (2P_{H_2}^0)^m \dots\dots (27)$$

左辺は窒素の吸収項, 右辺は脱窒項で, 第1項が N_2 として脱窒する量, 第2項は NH_m で脱窒する量に対応している。 k'_{dm} は(26)式の反応速度定数である。(27)式の左辺はこのモデルでは水素に無関係であり, 水素を含まないプラズマの溶解窒素濃度を $[\%N]_{s0}$ で表わせば,

$$2k'_a P_{N_2}^0 = k'_d [\%N]_{s0}^2 \dots\dots\dots (28)$$

と書ける。Fig. 5の結果からは, みかけの水素分圧が 2 Torr 以上では, $[\%N]_{s0}^2 \gg [\%N]_s^2$ が成立している。したがって, (27)式の右辺第1項は, 左辺項に比して小さく, (27)式は近似的に

$$2k'_a P_{N_2}^0 \approx k'_{dm} [\%N]_s (2P_{H_2}^0)^m \dots\dots\dots (29)$$

となる。この式は, 水素の混合比が一定ならば, 溶解窒素濃度はみかけの窒素ガス分圧に比例することを示している。しかるに Fig. 6においては, 水素の添加があつても, 依然として溶解窒素濃度がみかけの窒素ガス分圧に 1/2 乗で比例している。また, (26)式の反応が非常に速く溶鉄中の窒素の拡散が律速になつていても, (27)式の脱窒項はやはり窒素濃度の一乗で支配されるので, 結果は同様である。したがって, このモデルでは, Fig. 5, Fig. 6の結果を統一的に説明することができず (26)式の反応は本実験では重要でないといみなされる。

4.3.3 プラズマ溶解における脱窒速度

水素プラズマを用いた溶解における脱窒速度は, アルゴンプラズマを用いた場合に比較して大きい。この違いを, 先に述べた N-H 気相反応モデルにもとづいて定性的に説明することができる。プラズマ溶解における窒素の放出機構は, 本質的には真空溶解における脱窒と異なるところはない。しかしながら, プラズマジェットは周囲のガスの巻き込みが激しいため, 溶鋼から放出された窒素ガスの一部はプラズマ中にとり込まれる。プラズマ中で窒素が解離状態となると, 溶解能が非常に大きいため, 低い窒素分圧でもどンドン溶鋼中に溶け込んでいく。このようにプラズマ溶解では, 窒素が効率よく循環しているので, みかけの脱窒速度は, 真空溶解法などに比較して小さくなる。一方水素プラズマでは, プラズマ中にとり込まれた窒素は, 水素と結合して溶けにくい窒化水素になる。このことより温度条件が同じならば, 脱窒速度が真空溶解にくらべて大きくなることはないと考えられる。

5. 結 論

雰囲気中の窒素ガス分圧が低い領域 (5×10^{-2} Torr 以下) で, 純鉄のプラズマ溶解を行ない, 窒素ガスの吸収, 放出機構について調べた. 窒素ガスの分圧を低くすることにより, 解離窒素ガスの再結合が抑制され, 高解離度が保持されている. 実験より次のことが明らかになった.

(1) 溶鉄の窒素溶解量(定常状態での溶解窒素濃度)は, 2000°C での熱平衡溶解度のほぼ 100 倍である. 溶解量は窒素分圧の $1/2$ 乗に比例して増加する. 表面活性化元素である硫黄は溶解量を増加させる.

(2) 上記結果より, 溶鉄表面で起きている吸窒反応および脱窒反応の速度のつりあいで, 溶解量が定まることがわかる. 吸窒反応は, $\text{N} + \square \rightarrow \text{N}(\text{ad}) \rightarrow \underline{\text{N}} + \square$, 脱窒反応は, $2\underline{\text{N}} + 2\square \rightarrow 2\text{N}(\text{ad}) \rightarrow \text{N}_2 + 2\square$ と考えられる.

(3) 混合ガス中の水素量を増すと窒素溶解量が減少する. 水素がある場合も, 窒素ガス分圧に対する窒素溶解量の依存性は変わらない. この水素の効果は, 溶鉄表面近くの温度境界層内で, 窒素原子が NH , NH_2 あるいは NH_3 のような窒化水素に変えられていると考えるモデルで説明できる.

Appendix A- N_2 プラズマでの窒素吸収速度式

プラズマジェットによる巻き込み量を考慮して, 溶解の窒素濃度の時間変化の式を Fig. A.1 に従い求める. プラズマジェットに炉外より供給されるガスの単位時間当りのモル量を, アルゴン, 窒素それぞれ $w_{\text{A}}^{\text{ex}}, w_{\text{N}_2}^{\text{ex}}$ とする. 炉内の雰囲気ガスをジェットが巻き込む単位時間当りのモル量を, アルゴン, 窒素それぞれ $w_{\text{A}}^{\text{in}}, w_{\text{N}_2}^{\text{in}}$ とする. したがってジェットに単位時間当り供給されるアルゴン量 W_{A} および窒素量 W_{N_2} はそれぞれ

$$W_{\text{A}} = w_{\text{A}}^{\text{ex}} + w_{\text{A}}^{\text{in}} \quad \text{..... (A.1)}$$

$$W_{\text{N}_2} = w_{\text{N}_2}^{\text{ex}} + w_{\text{N}_2}^{\text{in}} \quad \text{..... (A.2)}$$

となる. 一方炉内のジェット外へ放出されるアルゴン, 窒素量を, 単位時間当りそれぞれ $W_{\text{A}}', W_{\text{N}_2}'$ とするとアルゴンは溶鉄に溶け込まないので, 供給された全量がそのまま放出され

$$W_{\text{A}}' = W_{\text{A}} \quad \text{..... (A.3)}$$

である. 窒素では, ジェットへ供給された量から溶鉄中に留まった量を差し引いた量が放出されるゆえ,

$$W_{\text{N}_2}' = W_{\text{N}_2} - \frac{\rho V}{100M_{\text{N}_2}} \frac{d[\%N]}{dt} \quad \text{..... (A.4)}$$

と表される. M_{N_2} は窒素の分子量である. 解離原子あるいはその他の形の窒素は窒素原子 2 ケで等価的に窒素分子 1 ケとみなす. ジェット外へ放出されたガスの一部

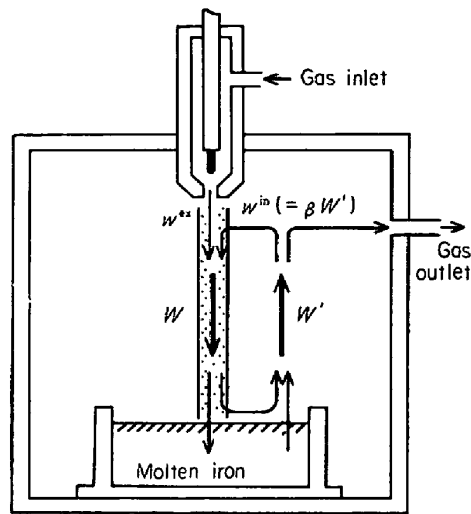


Fig. A1 Schematic diagram of gas circulation in a plasma melting furnace.

はジェットに再び巻き込まれる. この割合を β とすると

$$w_{\text{A}}^{\text{in}} = \beta w_{\text{A}}' \quad \text{..... (A.5)}$$

$$w_{\text{N}_2}^{\text{in}} = \beta w_{\text{N}_2}' \quad \text{..... (A.6)}$$

である. (A.1)~(A.6)式より

$$W_{\text{A}} = \frac{1}{1-\beta} w_{\text{A}}^{\text{ex}} \quad \text{..... (A.7)}$$

$$W_{\text{N}_2} = \frac{1}{1-\beta} \left\{ w_{\text{N}_2}^{\text{ex}} - \beta \frac{\rho V}{100M_{\text{N}_2}} \cdot \frac{d[\%N]}{dt} \right\} \quad \text{..... (A.8)}$$

が得られる. 溶鉄直上でのプラズマ中の解離窒素分圧 P_{N} は完全解離とすると

$$P_{\text{N}} = 2P_{\text{O}} \frac{W_{\text{N}_2}}{W_{\text{A}}} \quad \text{..... (A.9)}$$

で与えられる. ここでジェット内の圧力はジェット外の炉内全圧 P_{O} に等しいとしている. また $W_{\text{A}} \gg W_{\text{N}_2}$ の条件も用いている. 一方溶鉄中の窒素濃度の時間変化は

$$\frac{d[\%N]}{dt} = k_a \theta \square P_{\text{N}} - k_d \theta \square^2 [\%N]^2 \quad \text{..... (A.10)}$$

であるゆえ, (A.1)式に(A.9)式を代入し, (A.7)(A.8) 両式の関係を用いると

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{1}{1+\alpha_p^{\text{A}}} \{ 2k_a \theta \square P_{\text{O}}^2 - k_d \theta \square^2 [\%N]^2 \} \quad \text{..... (A.11)}$$

となる. ここで α_p^{A} はもどり割合 β に比例する量であり

$$\alpha_p^{\text{A}} \equiv \frac{2\beta k_a \theta \square P_{\text{O}}}{w_{\text{A}}^{\text{ex}}} \frac{\rho V}{100M_{\text{N}_2}} \quad \text{..... (A.12)}$$

で定義される. また $P_{\text{N}_2}^{\text{O}}$ は外部より供給したガスの混合比と炉内全圧とより計算できるみかけの窒素分圧で

$$P_{\text{N}_2}^{\text{O}} \equiv \frac{w_{\text{N}_2}^{\text{ex}}}{w_{\text{A}}^{\text{ex}}} \cdot P_{\text{O}} \quad \text{..... (A.13)}$$

で定義される。(A·11)式は、プラズマジェットの巻き込みがあると、吸窒速度および脱窒速度が、 $1/(1+\alpha_p^2)$ に低下することを示している。定常状態での窒素濃度を $[\%N]_s$ と書けば、(A·11)式左辺を0とおき、

$$[\%N]_s = \left(2 \frac{k'_a}{k'_d} \right)^{1/2} (\theta \square)^{-1/2} (P_{N_2}^0)^{1/2} \dots \dots (A·14)$$

が得られる。

文 献

<p>1) 稲垣, 和田, 宇田: 溶接学会誌, 34(1965), p. 332</p> <p>2) N. N. RYKALIN, A. A. EROKHIN, and O. G. KUKLEVA: The 3rd Japan-USSR Joint Symposium on Chemical of Metallurgical Processes, (1973), p. 106</p>	<p>3) 宇田, 大野: 溶接学会誌, 41(1972), p. 772</p> <p>4) 金子, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 62(1975), p. 43</p> <p>5) H. W. LIEPMANN and A. ROSHKO(玉田兆訳): 気体力学 (1966), pp. 33-38 [吉岡書店]</p> <p>6) 萬谷, 篠原, 戸崎, 不破: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1443</p> <p>7) 蓮井, 北原, 福島: 溶接学会誌, 36(1967), p. 571</p> <p>8) G. BUZZ and W. FINKELBERG: Z. Phys., 139 (1954), p. 21</p> <p>9) 安藤, 長谷川: 溶接アーク現象(1962), pp. 52~66 [産報]</p> <p>10) A. von ENGEL (山本, 奥山共訳): 電離気体 (1968), pp. 235~237 [コロナ社]</p> <p>11) JANAF 熱化学データ表 (1965), [堀越研究所]</p> <p>12) J. P. RINK: J. Chem. Phys., 36(1962), p. 262</p> <p>13) S. BYRON: J. Chem. Phys., 44 (1966), p. 1378</p>
--	--