

1. 緒言: 極低窒素であることが有利なFe-Cr合金にとって脱窒はかなり困難といわれている。そこで本研究では25%Crまでの範囲でFe-Cr合金の真空下での脱窒速度を測定し、二、三の検討を試みた。

2. 実験装置および条件: 溶解炉: 高周波真空溶解炉, りぼ: MgO (内径53mm), 溶解量: 1kg, 真空条件: 脱窒開始直後以降 $10^3 \sim 10^4$ mmHg, 初期窒素濃度: 溶鉄100ppm, Fe-Cr系200~400ppm, Cr%: 6, 10, 14, 19, 25%, 温度: 1600°C,

3. 実験結果および考察: 図1は19%Crに関する脱窒速度に及ぼす酸素の影響を示すが, いずれも2次式を満足している。またこれ以外のCr濃度でも同様であった。ここで得られる速度定数 k_{ov} は図2に示すようにCr濃度および酸素濃度の増大に伴って低下することが明らかである。しかしながら, これらの測定結果は既往の他の研究者によるいかなるモデルをも満足しな。それはモデルの適応性と k_{ov} そのものによる取り扱いの原因していると思われる。そこで著者らはさき示した液相および気相内物質移動さらには界面反応の3過程の混合律速式①および②を適用し,

$$k_{ov} = \left[\frac{2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}}{2C_b^2} \right] k_L \dots \textcircled{1}, \quad \phi = \frac{k_L}{k_r} \dots \textcircled{2}$$

(ただし, C_b : bulk濃度, k_{ov} : 総括速度定数, k_L : 液相内物質移動係数, k_r : 化学反応速度定数)。一方, k_r の値は脱窒化学反応が吸着窒素と液相内窒素の結合過程によって律速されるとみなした速度式 k_r (③式) $-r = k_r \Gamma_N^2 \Theta_N C_i \approx \{k_r \Gamma_N^2 K_N f_N / (1 + K_o a_o)\} C_i^2 \dots \textcircled{3}$

から④式で表わす。 $k_r = k_r^0 f_N / (1 + K_o a_o) \dots \textcircled{4}$ (ただし, k_r^0 : 定数, $k_r^0 = k_r \Gamma_N^2 K_N$, Θ_N : 界面の窒素占有率, Γ_N^2 : 窒素飽和吸着量, f_N : 窒素活量係数, K_N, K_o : 窒素, 酸素の吸着係数) これに既報の著者らの解析結果を用いると④式は⑤式となる。

$k_r = 10 f_N / (1 + 953 a_o) \dots \textcircled{5}$ また H.-D. Kunze²⁾ によるFe-Cr系合金の窒素拡散係数の測定結果を使用し, 試料体積 V は採取による低下を考慮し, $V = V_0 - at$ 。(ただし, V_0 : 初期体積, a : 定数, t : 時間)とする。一方, 脱窒速度は①から結局⑥式となる。 $dC_b/dt = -\{F k_L / (V_0 - at)\} (2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}) \dots \textcircled{6}$ (ただし, F : 界面積)

ここで⑤式から k_r を算出し, ⑥式からRunge Kutta法で脱窒過程を求めると, 図1の実線が示すように実測値によく一致し, また $C_b = 0.01$ において計算した k_{ov} を同様に比較すると, 図2に示すようにこれをほぼ説明することが明らかである。さらに界面抵抗 $k_L^{int} = k_{ov} / k_r$, 液相内物質移動抵抗 $k_L^{ext} = 1/a$ を求めると, 図3に示すように k_L はCr%の増大によって大きくなる。これはCr%の増大に伴って酸素の影響はしだいに低下するが窒素活量の低下による効果が顕著でこれを上回ることによる。

文献: 1) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, 64(1978), 701
2) H.-D. Kunze, Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), 671

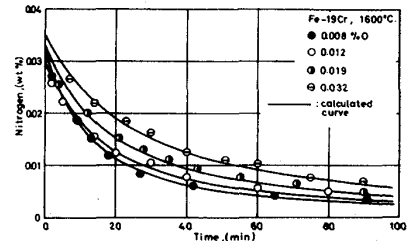


図1. Fe-19Cr合金の脱窒過程。

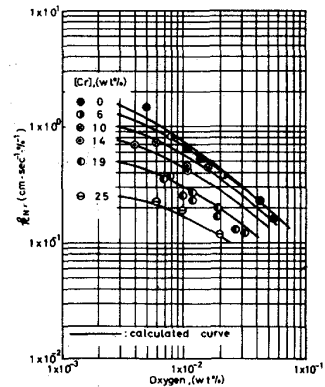


図2. k_r に及ぼすCrおよび酸素の影響。

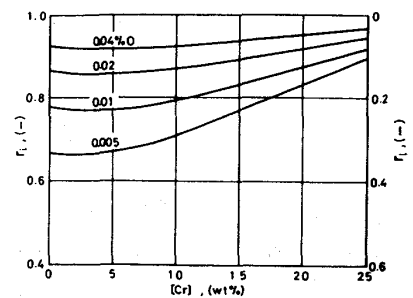


図3. k_L と k_r のCr濃度への依存