

## 論 文

UDC 669.15'26-194 : 669.046.548-982 : 669.786

## 減圧下における溶融 Fe-Cr 合金の脱窒に関する動力学

長 隆郎\*・竹部 隆<sup>\*2</sup>・井上 道雄<sup>\*3</sup>Kinetics of the Nitrogen Desorption of Liquid Fe-Cr Alloys  
under Reduced Pressure

Takao CHOH, Takashi TAKEBE, and Michio INOUE

## Synopsis :

The rates of nitrogen desorption of liquid Fe-Cr alloys up to 25% Cr were measured under the reduced pressure at 1600°C.

The rates of nitrogen desorption of liquid Fe-Cr alloys are apparently expressed by the equation of 2nd order reaction in terms of nitrogen content in melts, as shown in the case of the nitrogen desorption of liquid iron, and the rate constant obtained decreases with increasing chromium and oxygen contents. The results are explained by the application of the mixed-control model including the resistances of the mass transfer in the liquid phase and that at the interface where the nitrogen atom transfers into the gas phase only through the effective sites determined by the adsorption equilibrium.

The contributions of the resistance of the mass transfer in the liquid phase and the interfacial resistance to the nitrogen desorption process were considered. The mass transfer in melt may play an important role on the nitrogen desorption at the lower chromium and lower oxygen levels. On the other hand, at higher chromium content, the contribution of the interfacial resistance becomes important even if the oxygen content is low, because the activity coefficient of nitrogen decreases.

The effect of the air leak in the vacuum reaction chamber on the rate of nitrogen desorption is considered by using the present experimental results. It is suggested that, at higher chromium contents, the nitrogen desorption is remarkably retarded in the presence of a small amount of air leak.

## 1. 結 言

フェライト系ステンレス鋼の耐孔食性あるいは機械的性質は炭素あるいは窒素濃度の低下によつて改善されることは周知のところである。しかしながら、ステンレス溶鋼における窒素濃度の低下はエレクトロンビーム溶解法<sup>1)</sup>のような特殊な方法を用いる以外、一般には容易ではなく、窒素濃度は脱炭中には低下するが、脱炭終了後は減圧下でもあまり低下せず、溶解炉の気密性が悪い条件下ではむしろ上昇する場合もみられる<sup>2)~5)</sup>。すなわち溶解炉へのエアリークが高い場合には脱窒限界が上昇し、脱窒を難しくしている。

一方、この合金系の脱窒に関してはすでに動力学にかなり研究されているが<sup>6)~9)</sup>、これらを反応次数に関して整理すると、脱窒速度を1次反応式で解析するものと<sup>6)7)</sup>、2次式で扱う場合に区別され<sup>4)9)</sup>、またこのほかに

両反応次数が成立するとみなす研究<sup>3)</sup>もみられる。これらの結果のうち1次式を適用する場合には得られる物質移動係数はクロム濃度に依存しないが、2次式によつて求められた速度定数はクロム濃度の増加とともに低下することが特徴的であり、萬谷ら<sup>9)</sup>はこのクロム濃度への依存を窒素の活量係数を考慮して説明した。しかしながら、彼らが示した関係式は必ずしも彼らの測定結果ともよく一致しているとはいえない。また R. M. VISOKEY<sup>8)</sup>は Fe-26%Cr 合金を浮遊溶解した場合には H<sub>2</sub>, He 気流中で脱窒されるが、るつぼ底から H<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub> を吹き込む場合には雰囲気を 5 mmHg の減圧下に保持しない限り脱窒されないと報告している。しかしながら、この結果には前述のエアリークによる影響が関係しているように思われる。いずれにしても、これからの研究報告では Fe-Cr 系溶融合金の脱窒がいかなる因子によつて律速され、またいかなる脱窒限界に到達するものか、

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 11 月 20 日受付 (Received Nov. 20, 1980)

\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*2 名古屋大学工学部 (現: 日本鋼管(株)) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now Nippon Kokan K.K.)

\*3 名古屋大学工学部 工博 (現: 名誉教授) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now Emeritus professor)

1 apparatus for sampling and temperature measurement 2 pushing rod 3 prism 4 pressure gauge 5 holder for addition 6 heating coil 7 magnesia crucible 8 molten iron 9 inlet to manometer 10 valve 11 valve

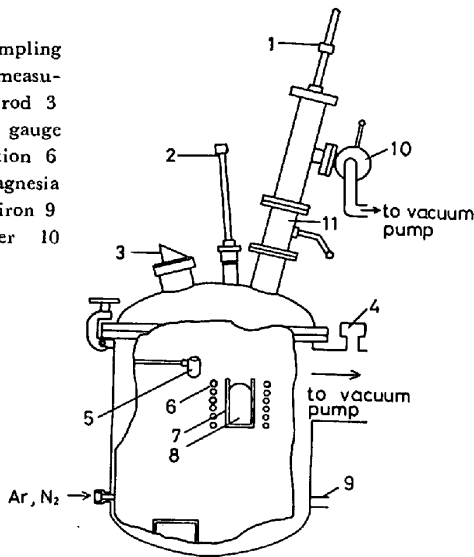


Fig. 1. Schematic view of vacuum furnace.

十分解明されていない。

著者らはさきに減圧下において溶鉄の脱窒速度の測定を試み、実験結果に気相および液相内物質移動さらには界面反応の3過程からなる混合律速モデルを適用し、従来の研究結果を含めた統一的な説明を行つた。本研究では以上の点を鑑みて、さらに 25%Cr までの範囲内において溶融 Fe-Cr 合金の脱窒速度を測定して、この混合律速モデルの合金系への適用の可否を検討し、また Fe-Cr 合金における脱窒反応の本質について明らかにすることにした。

2. 測定装置および方法

本研究では 20 kVA, 3 kHz の高周波真空溶解炉を用いた。Fig. 1 は溶解炉の真空タンクおよび溶解コイルの部分を示すが、測定はまず電解鉄および少量の脱酸用 Fe-C 合金 (約 5% C) をマグネシアるつば (内径 51 mm, 高さ 104 mm, 98% MgO, 1% CaO) に装入し、200 mmHg のアルゴン雰囲気下で溶解した。その後合計 1 kg の所定組成の合金になるように電解脱ガスクロム (99.81% Cr) を添加溶解し、さらに 10 min 減圧に保持して脱酸後、炉内に窒素を導入して約 1 h の窒素吸収を行つた。なお、このときの窒素圧力は脱窒のための減圧操作の段階で気泡が発生しないような値、たとえば、溶鉄では 40 mmHg, 25%Cr では 2 mmHg とした。以上の処理ののち温度 1600°C に保持した合金中に石英製チューブ (内径 10 mm, 全長約 150 mm, 一端封じの下端から約 35 mm の位置に直径 4 mm の注入口を設けた。) を挿入して初期試料を汲み取り、ただちに炉内を油回転および油拡散ポンプを用いて減圧にして脱窒速度を測定

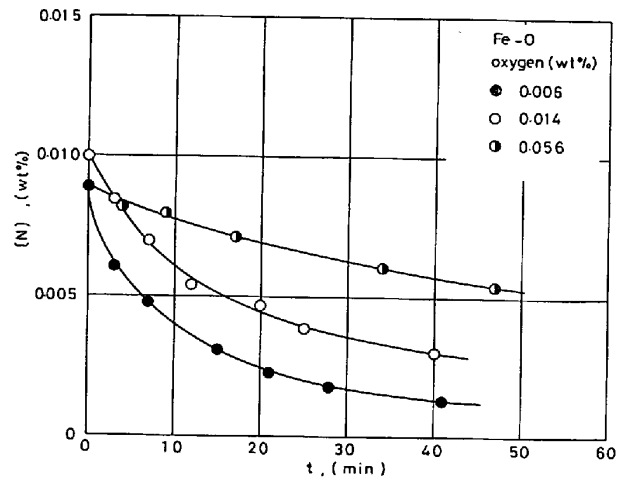


Fig. 2. Effect of oxygen on the rate of nitrogen desorption of liquid iron at 1600°C.

した。その後排気開始時間を  $t=0$  として適当時間々隔で試料採取を行い、窒素は水蒸気蒸溜法、酸素および炭素はクロマトリック法により定量した。また一部の測定、特に炭素濃度が高い場合には、初期の間に試料採取石英管の挿入時に沸騰現象が認められたが、このような場合にはこの現象が見られなくなった後に測定を開始した。なおピラニゲージおよび電離真空計を用いて脱窒中の炉内圧力を測定したところ、排気開始約 2 min 後には  $1 \times 10^{-2}$  mmHg, 10 min 後には  $1 \times 10^{-3}$  mmHg となり、その後しだいに  $1 \times 10^{-4}$  mmHg に接近することを確認した。

3. 測定結果および考察

3.1 溶鉄の脱窒速度

基本系となる溶鉄の 1600°C における脱窒過程を Fig. 2 に図示したが、脱窒速度に及ぼす酸素の影響は従来の多くの結果と同様に顕著である。一方、脱窒初期および末期の酸素および脱酸用に添加した炭素濃度を Table 1 に示した。それによれば、この炭素濃度範囲では脱炭反応と同時に  $5 \sim 8 \times 10^{-5} \%$ /min の速度で酸素濃度の増加が認められる。この値は後述する合金系での値 (Table 1 に併記) に比較して低く、Fig. 2 には脱窒時間のほぼ中間の 20 min 後の酸素濃度を代表値として付記した。また Fig. 2 に測定結果は既往の研究と同様に見かけのうえでは 2 次反応式

$$1/[N] - 1/[N]_0 = (F/V)k_N t \dots\dots\dots (1)$$

によつて取り扱うことができ、この結果から  $k_N$  の値が得られる。Fig. 3 においてはこれらの  $k_N$  の値を酸素濃度に対してプロットし、既報<sup>10)</sup>の結果と比較しているが、たとえばコイル直径が既報では 160 mm, 本研究で

Table 1. Effect of oxygen on the rate constants of nitrogen desorption of liquid iron and liquid Fe-Cr alloys at 1600°C.

| [Cr] (wt%) | Initial oxygen content [O] <sub>0</sub> , (wt%) | Final oxygen content [O] <sub>f</sub> , (wt%) | Initial carbon content [C] <sub>0</sub> , (wt%) | Final carbon content [C] <sub>f</sub> , (wt%) | k <sub>N</sub> cm/(S.%) |
|------------|---|---|---|---|-------------------------|
| 0          | 0.005   | 0.006   | 0.004   | 0.002   | 1.48                    |
|            | 0.009   | 0.012   | 0.003   | 0.002   | 0.65                    |
|            | 0.013   | 0.015   | 0.002   | 0.002   | 0.53                    |
|            | 0.043   | 0.048   | 0.001   | 0.001   | 0.23                    |
|            | 0.058   | 0.055   | 0.001   | 0.001   | 0.16                    |
| 6          | 0.007   | 0.012   | 0.003   | 0.002   | 0.81                    |
|            | 0.017   | 0.021   | 0.003   | 0.002   | 0.38                    |
| 10         | 0.008   | 0.015   | 0.007   | 0.001   | 0.72                    |
|            | 0.011   | 0.014   | 0.003   | 0.002   | 0.45                    |
| 14         | 0.008   | 0.004   | 0.046   | 0.003   | 0.69                    |
|            | 0.009   | 0.011   | 0.004   | 0.002   | 0.46                    |
| 19         | 0.006   | 0.008   | 0.034   | 0.003   | 0.36                    |
|            | 0.006   | 0.008   | 0.058   | 0.002   | 0.35                    |
|            | 0.006   | 0.010   | 0.029   | 0.011   | 0.25                    |
|            | 0.009   | 0.012   | 0.008   | 0.003   | 0.23                    |
|            | 0.005   | 0.012   | 0.099   | 0.082   | 0.27                    |
|            | 0.017   | 0.019   | 0.004   | 0.003   | 0.20                    |
|            | 0.017   | 0.019   | 0.004   | 0.004   | 0.17                    |
|            | 0.016   | 0.028   | 0.005   | 0.002   | 0.13                    |
| 0.024      | 0.032   | 0.005   | 0.003   | 0.12  |                         |
| 25         | 0.008   | 0.013   | 0.003   | 0.003   | 0.22                    |
|            | 0.022   | 0.047   | 0.003   | 0.003   | 0.12                    |

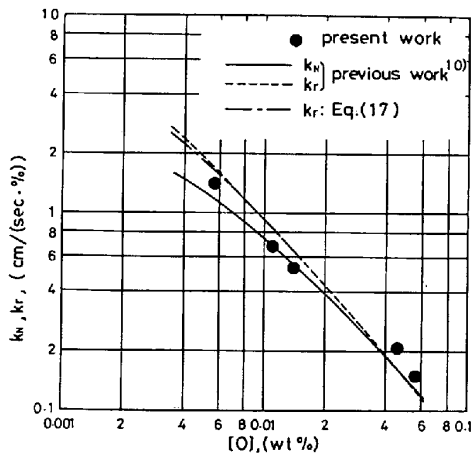


Fig. 3. Effect of oxygen on the values of k<sub>N</sub> and k<sub>r</sub> of liquid iron at 1600°C.

は 100 mm, コイル長さは 180 mm と 100 mm, 溶解量は 4 kg と 1 kg, つぼ内径は 96 mm と 51 mm のように相違するにもかかわらず, k<sub>N</sub> はほぼ一致している。これはおもに高周波周波数が一致していることによると思われる。なお得られた k<sub>N</sub> の値は後述する Fe-Cr 合金系での値とともに Table 1 に記入し, また Fig. 3 に

は 3.4 節で使用する反応速度定数 k<sub>r</sub> の値<sup>10)</sup>も示した。

### 3.2 溶融 Fe-Cr 合金の脱窒速度

クロム濃度を 6, 10, 14, 19 および 25% としたとき

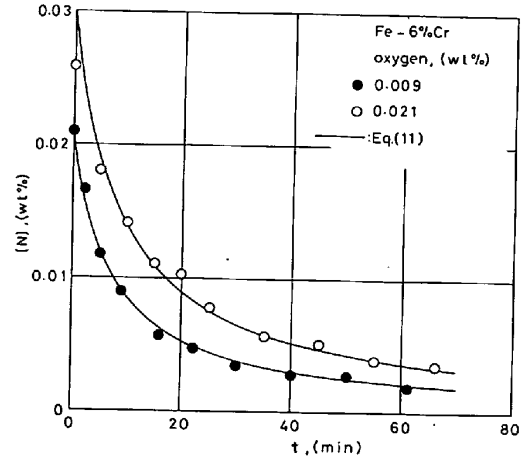


Fig. 4. Nitrogen desorption of liquid Fe-6%Cr alloy under the reduced pressure at 1600°C. Curves are represented by Eq. (11).

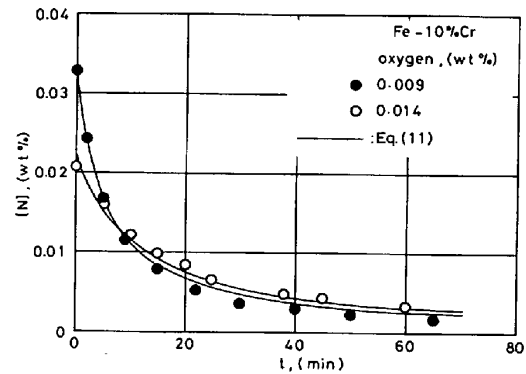


Fig. 5. Nitrogen desorption of liquid Fe-10%Cr alloy under the reduced pressure at 1600°C. Curves are represented by Eq. (11).

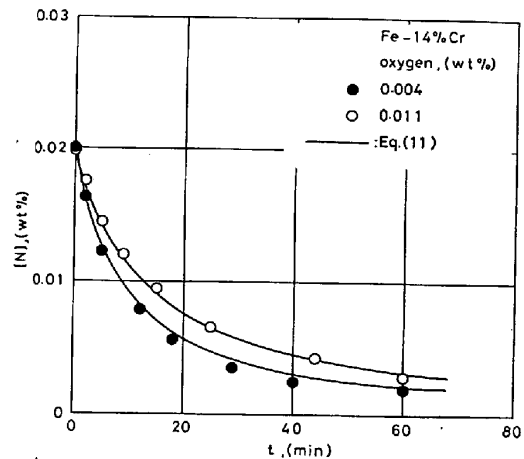


Fig. 6. Nitrogen desorption of liquid Fe-14%Cr alloy under the reduced pressure at 1600°C. Curves are represented by Eq. (11).

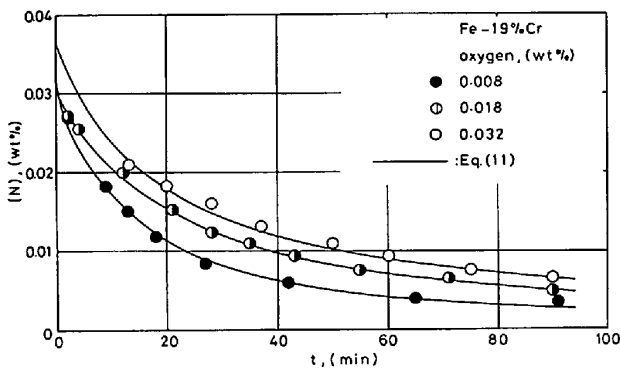


Fig. 7. Nitrogen desorption of liquid Fe-19%Cr alloy under the reduced pressure at 1600°C. Curves are represented by Eq. (11).

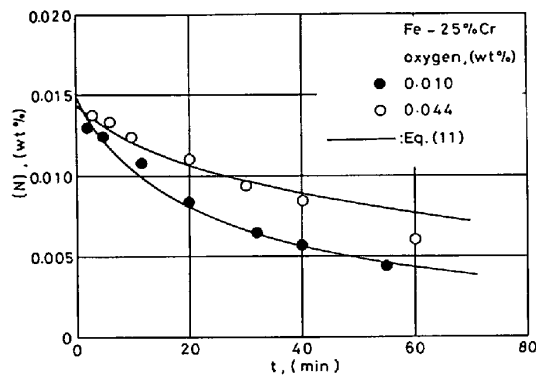


Fig. 8. Nitrogen desorption of liquid Fe-25%Cr alloy under the reduced pressure at 1600°C. Curves are represented by Eq. (11).

の溶融 Fe-Cr 合金の脱窒過程をそれぞれ Fig. 4~8 に示す。いずれの場合にも酸素の影響は認められるが、低濃度まで脱窒され、緒言で述べたような脱窒の停滞はない。また Table 1 に示した脱窒初期および末期における酸素濃度の差は溶鉄の値より大きく、代表酸素として合金中窒素濃度が脱窒によつて低下し、 $C_b=0.01\%N$  に達した時点における濃度を選び各図に記入した。

一方、この溶融 Fe-Cr 合金の脱窒反応についても近似的に 2 次反応式が成立し、Fig. 9 は 19%Cr 合金に関する典型的な例を表している。したがつて、この合金の脱窒機構は溶鉄の場合と本質的には変わらないとみてさしつかえない。しかしながら、Fig. 10 によれば 2 次式の適用によつて得られた  $k_N$  の値は同一酸素濃度においてはクロム濃度の上昇とともに低下することが明らかである。なお、Fig. 4~8 および Fig. 10 に示した実線については第 3・4 節において説明する。

### 3.3 脱窒中における酸素の挙動

脱窒速度に及ぼす酸素の影響が顕著であることを考えると、脱窒中の酸素の挙動を明らかにする必要がある。実験結果をみると、炭素濃度が比較的高い一部の合金で

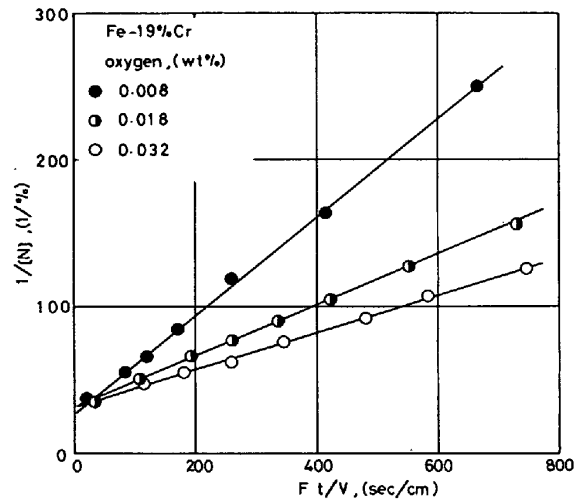


Fig. 9. Relationship between  $1/[N]$  and  $Ft/V$  for liquid Fe-19%Cr alloy.

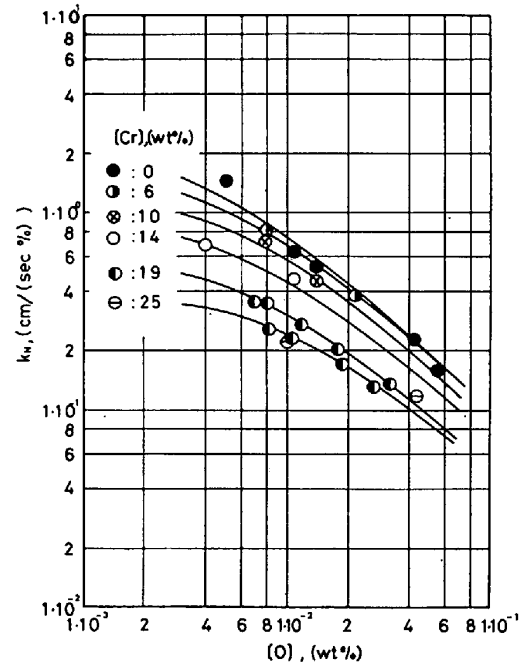


Fig. 10. Effect of oxygen and chromium on the value of  $k_N$ . Curves are represented Eq. (10)

は初期に極大値をとる場合も認められるが、大部分は純鉄での挙動と同様に、1 次式

$$[O\%] = k_1 t + [O\%]_0 \dots\dots\dots (2)$$

に従つて上昇する。一方、低炭素では Fig. 11 の実線 ((3) 式で適当な  $k_2$  の値を選んで求めた.) で表されるように指数関数

$$[O\%] = [O\%]_f - ([O\%]_f - [O\%]_0) \exp(-k_2 t) \dots\dots\dots (3)$$

に応じて増大している。ただし、 $[O\%]_0$  および  $[O\%]_f$  は初期および末期の酸素濃度を示す。Fig. 11 によれば合金系で生ずる酸素濃度の変動は溶鉄の場合 (図中の破

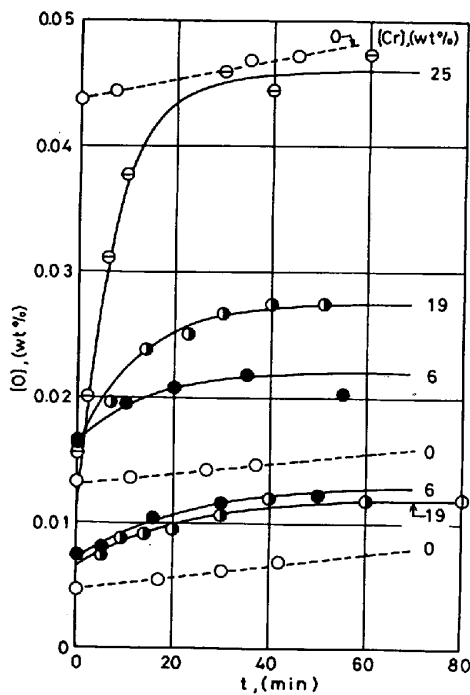


Fig. 11. Behavior of oxygen during the nitrogen desorptions of liquid iron and Fe-Cr alloys.

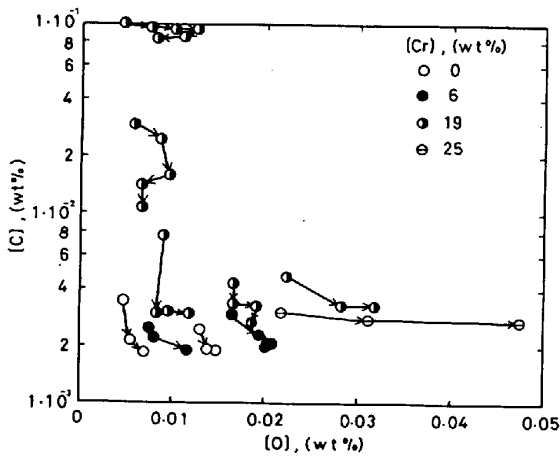


Fig. 12. Relationships between carbon and oxygen content in liquid Fe-Cr alloys at 1600°C.

線)に比較して大きく、また最終濃度はクロム濃度に依存していない。つまり、溶解中になるつぼ壁で特定の酸化物が形成され、酸素濃度はこの酸化物と平衡する値<sup>11)</sup>に近づくという説明は成立しない。

また、Fig. 12 は時間の経過方向 (図中の矢印の方向) を考慮に入れた酸素および炭素濃度の関係を示すが、当然のことながら高炭素の合金では脱炭、低炭素では酸素濃度の増加がみられる。しかもこれらの濃度を活量に変換してもクロム濃度に無関係な統一した関係は得られなかつた。

ところで本研究ではわずか数 min ではあるが石英管

を合金中に浸漬し、試料を採取している。一方、Fe-Cr合金のシリコン脱酸平衡に関する既往の研究<sup>12)13)</sup>によれば、1600°Cでの見かけの平衡定数  $K'_{Si} = [Si\%][O\%]^2$  は 25%Cr では  $K'_{Si} = 1.3 \times 10^{-3}$ 、溶鉄では  $K'_{Si} = 1.8 \times 10^{-5}$  となる。したがって本研究の合金系では石英が分解溶解として酸素供給源の一部になることも推測される。いずれにしても初期の間に酸素濃度が著しく上昇することは試料採取頻度が高いことに起因していると思われる。また高炭素の合金系では吸収された酸素はただちに炭素と反応し、COとして放出されるので、酸素濃度はほぼ一定、もしくは1次式で近似できる程度にしか増加しない。なお溶鉄への石英の分解溶解は  $K'_s$  の値から考えて Fe-Cr合金ほど大きくなく、溶鉄での酸素濃度増加はるつぼ材の MgO と溶鉄の間の反応によるところが大きいと考えられる。

### 3.4 溶融 Fe-Cr 合金の脱窒機構

溶鉄あるいは溶融鉄合金の脱窒速度はこれまで1次あるいは2次反応式によつて扱われているが、本研究では前述のように近似的に2次式によつて整理することができた。従来2次反応式を適用した他の研究者による報告<sup>4)9)14)15)</sup>をみると、脱窒反応は混合律速でなく完全な化学反応律速とみなされ、その化学反応は ① 溶鉄 bulk 窒素の界面への吸着、②-a 吸着窒素同志の結合による  $N_2$  分子の生成、②-b 吸着窒素と溶鉄内窒素の結合による  $N_2$  分子の生成、③  $N_2$  分子の気相への脱着、に分割して考えられている。さらにこれら諸過程のうちいずれが支配的であるかを決定するために、問題とする過程以外はすべて平衡状態にあるとみなして式を展開し、脱窒速度に対する液相内窒素濃度の反応次数あるいは酸素濃度との依存関係が導かれている。その結果、①の過程は反応速度が溶鉄内窒素濃度に関して1次式となるが、②-a、②-b あるいは③の過程は2次式で表され、反応次数の点で②および③は妥当な律速過程とみなされている。またこの過程については窒素濃度を活量表示して吸着平衡関係に代入し、速度定数  $k_N$  が窒素活量係数の2乗  $(f_N)^2$  に比例するという(4)式が萬谷ら<sup>9)</sup>によつて導かれ、

$$k_N = 0.974(f_N)^2(1 + 28.4[\%O] + 5.34[\%S])^{-2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

かかれている。一方、著者ら<sup>10)</sup>も溶鉄の脱窒速度については界面反応を細分化しない  $2N \rightleftharpoons N_2(g)$  で扱うとともに物質移動抵抗を考慮し、混合律速の立場から考察した結果、2次反応式に基づくモデルが成立することを認めた。しかしながら、 $f_N \approx 1$  なる本研究の合金系に(4)式を適用した結果、 $(f_N)^2$  の効果が過大であり測定結果を説明することができなかつた。したがって、前述のよう

な解析方法の下では①～③の過程から律速過程を決定することは難しい。一方、物質移動抵抗を含んだ見かけの速度定数  $k_N$  ではあるが、 $f_N$  への依存を簡単な方法で求めた結果、 $k_N$  は  $(f_N)^2$  ではなく  $f_N$  に比例することが明らかとなった。そこで、本研究では脱窒素機構の本質は既報<sup>10)</sup>の溶鉄と同様であると仮定し、界面反応をひとまず2次式で表すとともに物質移動抵抗を考慮した混合律速の立場から脱窒反応の  $f_N$  への依存を検討することにした。

まず液相内物質移動速度  $n_l$ 、界面反応速度  $n_r$ 、気相内物質移動速度  $n_g$  さらには総括速度  $n_{ov}$  を

$$-n_l = k_1(C_b - C_1) \dots\dots\dots (5)$$

$$-n_r = k_r(C_1^2 - C_0^2) \dots\dots\dots (6)$$

$$-n_g = k_g(P_{N_{2l}} - P_{N_{2b}}) \dots\dots\dots (7)$$

$$-n_{ov} = k_{ov}(C_b^2 - C_0^2) \dots\dots\dots (8)$$

で表す。なお、本研究では真空下という条件を入れて、 $P_{N_{2b}} = P_{N_{2l}} = 0$ 、つまり(7)式の省略、さらには  $C_0 = K_0 \sqrt{P_{N_{2l}}} = 0$  としてよい。さらに定常状態の条件、 $n_l = n_r = n_{ov}$  を仮定するとともに

$$\phi = k_1/k_r \dots\dots\dots (9)$$

とおくことにより、 $k_{ov}$  は結局(10)式で表される。

$$k_{ov} = k_1 \left( \frac{2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}}{2C_b^2} \right) \dots\dots\dots (10)$$

また、(10)式を逆方向の反応を無視した(8)式に代入すれば、脱窒速度に関する(11)式が得られる。

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{F}{2V} k_1 (2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}) \dots\dots (11)$$

(11)式は溶鉄の脱窒速度<sup>10)</sup>を適切に説明するが、これを溶融 Fe-Cr 合金に適用するためには  $\phi$  の値、すなわち  $k_1$  および  $k_r$  の値についてなお考察を加えなければならない。本研究ではこれらの値を以下の方法によつて決定した。

A)  $k_1$ : Fig. 3 によれば溶鉄に関する限り本研究における  $k_N$  の値は既報<sup>10)</sup>の値と一致した。したがつて  $k_N$  が  $k_1$  および  $k_r$  の関数であり、また  $k_r$  の値は使用する溶解炉あるいは液相の攪拌強度とは無関係に、液相が同一組成ならば同一の値になるということを考慮すれば、 $k_1$  の値は既報で用いた値、つまり  $k_1 = 0.063$  cm/s を使用してもさしつかえない。また  $k_1$  の値は浸透説に従うと仮定すれば、溶融 Fe-Cr 合金の値は  $k_1 = 0.063 (D_{N, alloy}/D_{N, Fe})^{1/2}$  の関係から概算できる。ただし、 $D_{N, Fe}$  および  $D_{N, alloy}$  は溶鉄および溶融 Fe-Cr 合金内の窒素の拡散係数であり、溶鉄については著者ら<sup>10)</sup>による  $D_{N, Fe} = 0.92 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s、また合金系については H.-D. KUNZE<sup>17)</sup>が求めた値を用いることにする。以上の

方法によつて求めた  $k_1$  の値は次のようになる。

$$6\%Cr : 0.056, 10\%Cr : 0.052, 14\%Cr : 0.049$$

$$19\%Cr : 0.044, 25\%Cr : 0.040 \text{ cm/s}$$

B)  $k_r$ : 既報<sup>10)</sup>においても、また本研究の(6)式においても界面における反応速度は2次反応であると仮定したのみで、内容については考察していない。しかしながら、前述のように①～③のモデルは成立しない。そこで本研究としては、さきの概算の結果に基づき、反応次数は2次反応であるが、 $k_r$  は  $f_N$  に比例するというモデルの展開を2, 3 試みることにした。

(a) 界面抵抗による場合

脱窒過程において窒素はまず液相内の物質移動によつて界面に到達し、次いで界面を通過して気相内に移行するが、その間界面通過後脱窒には抵抗にならない  $N_2$  分子の生成・脱着反応があるとみなす。ただし、そこでの界面通過には特定の抵抗が存在し、本研究ではその内容を表す1つの手段として有効界面積に注目することにした。すなわち、窒素の界面通過は吸着 site を通して行われ、通過しうる site の最大値は吸着平衡が達成されたときに得られる(12)式で定義する。

$$\theta_N = K_N a_N / (1 + K_O a_O + K_N a_N) \dots\dots\dots (12)$$

ただし  $a_N$  および  $a_O$  は窒素および酸素の活量、 $K_N$  および  $K_O$  はそれらの吸着平衡定数を示す。

しかしながら、本モデルでは実際に界面で吸着平衡が成立していることを条件とするのではなく、むしろ  $N_2$  分子の生成・脱着反応は速く、(12)式で規定される有効 site は未吸着で存在し、大部分の窒素はその範囲内の未吸着 site を通して気相内に移行することを前提にしている。

さて、以上の条件下での界面通過速度は(13)式のように有効界面積  $\theta_N$  および駆動力  $C_1$  の関数で表される。

$$-n_r = k'_r \theta_N C_1 \dots\dots\dots (13)$$

ここで界面通過は物質移動過程とみられるので  $C_1$  は濃度で表す。いま(12)式を(13)式に代入すれば、

$$-n_r = [k'_r K_N a_N / (1 + K_O a_O + K_N a_N)] C_1 \dots\dots (14)$$

となるが、酸素は窒素よりも強吸着するとみて、 $K_O a_O \gg K_N a_N$  とみなし、さらに  $a_N = f_N C_1$  を代入すれば

$$-n_r = [k'_r K_N f_N / (1 + K_O a_O)] C_1^2 \dots\dots\dots (15)$$

のように簡単化される。(15)式において

$$k_r = k'_r K_N f_N / (1 + K_O a_O) \dots\dots\dots (16)$$

として整理すれば(15)式は逆方向を無視した(6)式と一致し、界面通過は見かけ上2次式で表される。また(16)式によれば  $k_r$  は(4)式と異なり、 $(f_N)^2$  でなく  $f_N$  に比例している。

(b) 吸着抵抗による場合

前述の細分化した脱窒過程のうち、吸着速度が律速する①の場合にも吸着する窒素を活量表示せず、また site 数に関する(12)式を用いるならば、(16)式が得られる。

(c) N<sub>2</sub> 分子の生成反応抵抗による場合

同様に、細分化した過程のうち②-bにおいても、衝突窒素は界面の近傍に存在すると考えて、界面濃度 C<sub>i</sub> で近似するとともに活量表示しないならば、反応速度は次式で表される。

$$-n_r = k_r'' f_N^0 \theta_N C_i$$

上式に(12)式を代入すれば、この場合にも(16)式が誘導される。

このように(a)~(c)のモデルによつていずれも(16)式が導かれるが、(b)および(c)で仮定したように、界面に吸着する窒素、あるいは吸着窒素と衝突する溶鉄 bulk 窒素を活量表示しないという条件を必要とするので、本研究では、一応(a)の界面抵抗による解析を用いることにした。

さて、k<sub>r</sub> の値と酸素濃度との関係が明らかであり、なおかつ f<sub>N</sub>=1 とすることができる溶鉄に注目し、(16)式による測定結果の解析を試みる。まず Fig. 3 において a<sub>0</sub>→0 としたときの k<sub>r</sub> の値を k<sub>r</sub><sup>0</sup>=k<sub>r</sub>'K<sub>N</sub>f<sub>N</sub>=10 cm/(S·%) と近似し、さらに酸素濃度 0.01%O における値 k<sub>r</sub>=0.95 cm/(S·%) を(16)式に代入すると K<sub>0</sub>=953 となり、(17)式が得られる。

$$k_r = 10 f_N / (1 + 953 a_0) \dots\dots\dots (17)$$

Fig. 3 に示す鎖線は(17)式の関係を表し、低酸素の領域においては既報で示した k<sub>r</sub> の値より若干低い、ほぼ一致している。なお(17)式によつて k<sub>r</sub> を算出するために、f<sub>N</sub> および f<sub>O</sub> の値としては既往の諸家による測定結果<sup>18)19)</sup>を用い、また酸素濃度は第3.3節で述べたように、酸素の挙動を最もよく表す k<sub>1</sub> あるいは k<sub>2</sub> を決定後、(2)あるいは(3)式のいずれかを代入することにした。このほか試料採取に伴うメルト体積の低下は(18)式で近似した。

$$V = V_0 - at \dots\dots\dots (18)$$

以上の手続きを経たのち(11)式について Runge Kutta 法を使用するならば、任意の酸素、クロムさらには窒素濃度において脱窒過程を推測できる。Fig. 4~8 の実線はそのような理論脱窒過程を、また Fig. 10 の実線は C<sub>b</sub>=0.01%N の条件下で(10)式から計算した k<sub>ov</sub> の値を示すが、いずれも実測値に対してほぼ妥当な値をとっている。このことは溶鉄に関して導出した混合律速モデルが本合金系でも成立することもさることながら、脱窒速度には界面抵抗が影響していることを証明している。しかも導出した関係では k<sub>r</sub> は (f<sub>N</sub>)<sup>2</sup> ではなく f<sub>N</sub> に

比例し、脱窒速度定数は (f<sub>N</sub>)<sup>2</sup> で規定されるほどクロム濃度の増加とともに低下しないことが示唆される。また脱窒速度が総括的に2次式で整理できることは本来1次式の界面通過速度が見かけ上2次式となり、さらに次節で述べるように脱窒過程に対する界面抵抗の割合が大きいことを反映した結果であり、2次反応式の成立をもつて、脱窒速度を N<sub>2</sub> 分子の生成・脱着による化学反応律速と断定できないことを表している。いずれにしても、溶鉄を含む溶鋼の脱窒機構の本質は f<sub>N</sub>≠1 となる合金系の脱窒速度の測定によつて初めて明らかになったと思われる。

3.5 脱窒過程における抵抗

本研究では脱窒過程の抵抗として界面抵抗および液相内物質移動抵抗を考慮に入れた。これらの抵抗の全抵抗に占める割合を r<sub>i</sub> および r<sub>l</sub> で表すとき

$$r_i = k_{ov} / k_r \dots\dots\dots (19)$$

$$r_l = 1 - r_i \dots\dots\dots (20)$$

となる。Fig. 13 は(19)および(20)式から算出した r<sub>i</sub> および r<sub>l</sub> の値を酸素濃度をパラメータとしてクロム濃度に関して示すが、界面抵抗の割合は酸素濃度およびクロム濃度の増加とともに上昇し、逆に低酸素および低クロ

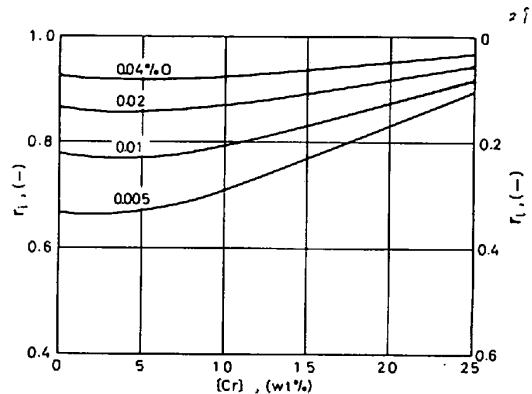


Fig. 13. Effects of chromium and oxygen on the contribution of the resistance of the mass transfer in liquid phase and the resistance at the interface to the nitrogen desorption.

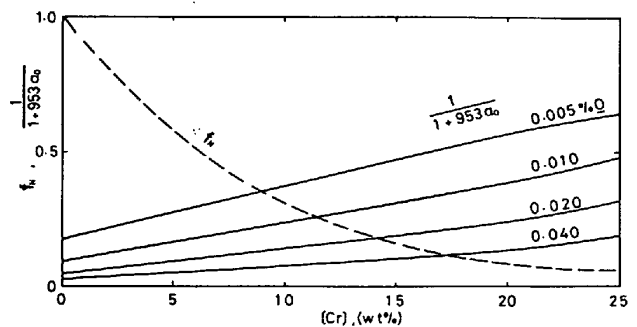


Fig. 14. Effect of chromium on the values f<sub>N</sub> and 1/(1+953a<sub>0</sub>).

ム濃度の条件下では液相内物質移動の抵抗が相対的に増大し、脱窒過程では液相の攪拌も重要になることを示している。

一方、Fig. 14 では界面抵抗を酸素による寄与と窒素の活量係数の低下に基づくものに分けて比較した。それによればクロム濃度が低い範囲では酸素による抵抗が大きいが、クロム濃度が上昇するとともに  $a_o$  が低下して酸素の寄与は低下し、窒素活量係数の影響が顕著になることを表している。

3.6 エアリークの影響

第3.2節の測定結果によれば、いずれのクロム濃度においても減圧保持時間を長くすれば希望する窒素濃度まで脱窒が可能であるかのように見受けられる。しかしながら実際の VOD 法では炉内へのエアリークによつて脱窒限界が存在する場合が多い。そこで第3.4節で用いたモデルによつてエアリークが存在する場合の脱窒過程について推算してみることにした。いま簡単化のために炉内の気相内物質移動抵抗を無視し、さらに(6)および(8)式において気相と平衡する濃度  $C_e$  を考慮すると、(5)、(6)および(8)式から(21)式が得られる。

$$dC_b/dt = [-Fk_1/(2V) \cdot (2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4C_e^2 + 4\phi C_b})] \dots\dots\dots (21)$$

Fig. 15~17 は第3.4節と同じ  $k_1$  および  $k_r$  を使用し、Runge Kutta 法によつて(21)式から求めた種々の窒素分圧下における脱窒過程を示す。すなわち、Fig. 15 における 6%Cr ではエアリークの影響は比較的小さいが、Fig. 17 の 25%Cr では影響が大きく、0.1 mmHg  $P_{N_2}$  のエアリークの存在で窒素濃度はほとんど低下せず、0.014%N の脱窒限界に急速に接近している。次に脱窒時間について考えてみる。まず、この点を評価するために脱窒の限界濃度として、窒素分圧との平衡濃度  $C_e$  よりも 20 ppm 高い濃度を選び、この濃度に達する

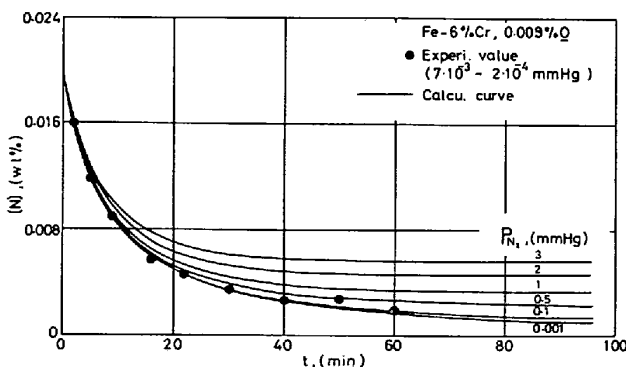


Fig. 15. Effect of the air leak on the desorption of liquid Fe-6%Cr alloy (0.009%O). Curves are calculated by Eq. (21).

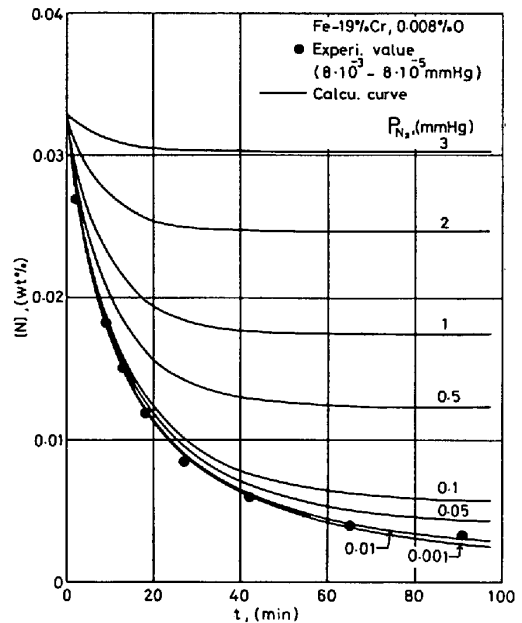


Fig. 16. Effect of the air leak on the nitrogen desorption of liquid Fe-19%Cr alloy (0.008%O). Curves are calculated by Eq. (21).

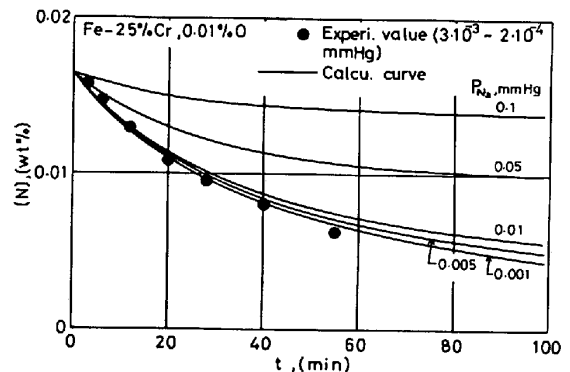


Fig. 17. Effect of the air leak on the nitrogen desorption of liquid Fe-25%Cr alloy (0.01%O). Curves are calculated by Eq. (21).

までの所要時間  $t_{20}$  を種々の初期窒素濃度および窒素分圧の条件下で算出した。Fig. 18 は 19%Cr さらに Fig. 19 は 6%Cr での計算結果を示すが、19%Cr 合金の  $t_{20}$  の値は同一初濃度、同一窒素分圧下では 6%Cr 合金での値より低く、しかも図の左側縦軸で表した到達濃度 (=  $C_e + 0.002$ ) も高濃度になることが明らかである。すなわち、高クロム合金の溶解に際してはわずかなエアリークによつて短時間のうちに高い脱窒限界に到達し、低窒素化を達成することは難しい。

4. 結 言

溶融 Fe-Cr 合金の減圧下における脱窒速度を測定し、次のような結果を得た。



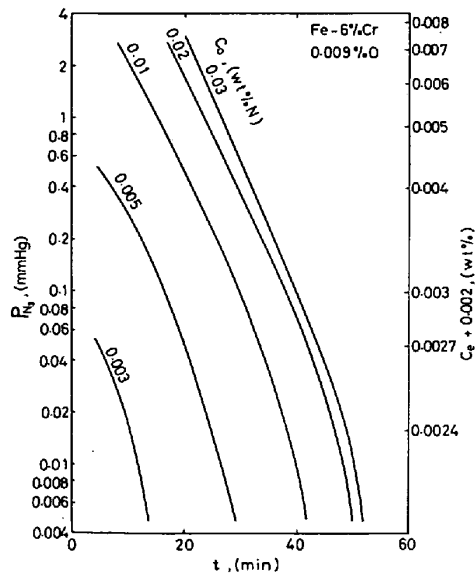


Fig. 18. Limit of the nitrogen desorption under the condition of air leak for Fe-6%Cr alloy (0.009% O).

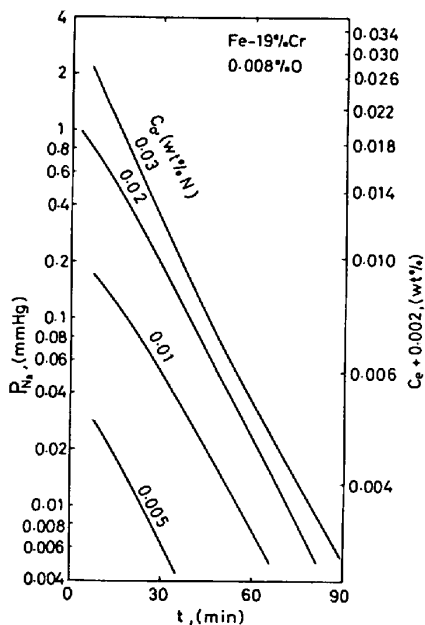


Fig. 19. Limit of the nitrogen desorption under the condition of air leak for Fe-19%Cr alloy (0.008% O).

1) 溶融 Fe-Cr 合金の脱窒速度も溶鉄の場合と同様に 2 次反応式を満足し、速度定数  $k_N$  はクロム濃度の上昇によつて低下した。

2) 溶融 Fe-Cr 合金の脱窒速度に対しても溶鉄での脱窒モデルが成立し、脱窒速度は界面抵抗に対する界面通過および液相内物質移動の混合律速である。またこのモデルからは界面抵抗のための反応速度定数  $k_r$  (ほかの研究者の化学反応速度定数に相当する) が  $(f_N)^2$  でなく  $f_N$  に比例する関係が得られ、Fe-Cr 合金の脱窒速度は  $(f_N)^2$  に比例するほど著しく低下しない。

3) 脱窒過程における各抵抗の割合はクロム濃度に依存し、低クロム、低酸素合金では溶鉄の場合と同様に物質移動抵抗を無視できないが、高クロム濃度では低酸素濃度の条件下でも界面抵抗の割合が高い。

4) 界面抵抗に対する溶存酸素の寄与は低クロム濃度の場合には溶鉄の場合と同様に大きいですが、クロム濃度の上昇とともに酸素の影響はしだいに緩和され、窒素活量係数の低下による寄与が大となる。

5) 高クロム合金の場合にはエアリークの存在によつて短時間のうちに高い脱窒限界濃度に達し、低窒素化は難しくなる。

本研究は昭和 49 および 50 年度文部省科学研究費補助金によつたことを付記し謝意を表する。

### 記号

$a$  : 試料採取速度 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$a_N, a_O$  : 窒素および酸素の活量 (—)

$C_b, C_e, C_i$  : bulk 濃度, 気相との平衡濃度, 界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), (%)

$[N], [N]_0$  : 窒素濃度および初期窒素濃度 (%)

$D_{N,Fe}, D_{\text{alloy}}$  : 溶鉄, 溶融 Fe-Cr 合金内窒素拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$f_N$  : 窒素の活量係数 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$F$  : 気液界面積 ( $\text{cm}^2$ )

$k_1, k_2$  : 定数 ( $1/\text{s}$ )

$k_g$  : 気相内物質移動係数 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ )

$k_l$  : 液相内物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )

$k_N$  : 見かけの反応速度定数 ( $\text{cm}/(\text{s} \cdot \%)$ )

$k_{ov}$  : 総括物質移動係数 ( $\text{cm}^4/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )

$k_r$  : 界面抵抗のための反応速度定数 ( $\text{cm}^4/(\text{mol} \cdot \text{s})$ , ( $\text{cm}/(\text{s} \cdot \%)$ )

$k'_r$  : 界面抵抗のための物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )

$k''_r$  : 反応速度定数 ( $\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )

$K_e$  : 平衡定数 ( $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm}^{1/2})$ )

$K_N, K_O$  : 窒素および酸素の吸着平衡定数 (—)

$n_g, n_l$  : 気相内および液相内物質移動速度 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )

$n_{ov}$  : 総括速度 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )

$n_r$  : 界面通過速度 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )

$P_{N_2b}, P_{N_2i}$  : 気相 bulk および界面窒素分圧 (atm)

$r_i, r_l$  : 界面抵抗および液相内物質移動抵抗の比 (—)

$t$  : 時間 (s)

$t_{20}$  : 脱窒限界濃度への所要時間 (s)

$V, V_0$  : 液相の体積および初期液相体積 ( $\text{cm}^3$ )

$\Gamma^0$  : 飽和吸着量 ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )

$\phi$  : (7) 式

$\theta_N$  : 窒素吸着割合 (—)

### 文献

- 1) Y. NAKAMURA and M. KUWABARA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 122
- 2) 丸橋茂昭, 桑野知矩: 日新製鋼技報, (1972) 27, p. 1

3) H. KATAYAMA and H. KAJIOKA: Proceedings 4th Japan-USSR ISPCMP (1973), p. 156  
 4) M. OKAMURA, K. MORIYA, F. KAWAGUCHI, S. KOYAMA, and K. NARITA: Proceedings 4th ICVM (1974), p. 67  
 5) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 田中英夫, 細田秀人: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2077  
 6) A. G. IVANOV, A. G. SHALIMOV, and G. N. OKOROKOV: IZV. AN. SSSR Met (1970) 2, p. 96  
 7) K. DAVID and J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhuttenw., 43 (1972), p. 215  
 8) R. M. VISOKEY, G. P. BERNSMANN, and A. MCLEAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 1163  
 9) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1443  
 10) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 701  
 11) Y. NAKAMURA and M. UCHIMURA: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 343  
 12) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20  
 13) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888  
 14) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 877  
 15) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2207  
 16) 井上道雄, 小島 康, 長 隆郎, 上川清太, 山田幸永: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 205  
 17) H.-D. KUNZE: Arch. Eisenhuttenw., 47 (1976), p. 671  
 18) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Sci., 8 (1974), p. 298  
 19) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 236

統 計

主要先進国の実質経済成長率

表1はその長期的推移を示したものであるが、よく言われているように、70年代の実質 GNP 成長率は60年代に比べて大幅に鈍化している。

表2は1970~80年の実質経済成長率を示したものである。73年の第1次石油ショック以来、低迷していた先進国経済がようやく拡大し始めた矢先、79年以後の再度の石油価格上昇などによつて景気が総じて後退していることがわかる。すなわち、アメリカの景気は80年第2四半期に急激に落ち込み、第3四半期以降緩やかな回復を見せているが、年全体としては若干のマイナス成長となつたほか、カナダの成長も大幅に鈍化

表 1 主要先進国の実質経済成長率の長期的推移

| 年     | 地域 | アメリカ | 日本   | 西ドイツ | イギリス | フランス  | OECD |
|-------|----|------|------|------|------|-------|------|
| 51~55 |    | 4.2  | —    | 9.4  | 2.9  | 4.1   | —    |
| 56~60 |    | 2.3  | 8.5  | 6.6  | 2.4  | 5.0   | —    |
| 61~65 |    | 4.7  | 10.0 | 4.9  | 3.2  | 5.8   | 5.2  |
| 66~70 |    | 3.2  | 11.3 | 4.5  | 2.5  | 5.4   | 4.8  |
| 71~75 |    | 2.6  | 4.7  | 2.1  | 1.6  | 4.0   | 3.1  |
| 76~80 |    | 3.7  | 5.1  | 3.6  | 1.4  | (3.7) | 3.5  |

(備考) 1 全て年平均成長率。例えば 76~80 は80年/75年を年率換算して%表示した。  
 2. アメリカ, 日本, 西ドイツはGNP, イギリス, フランス, OECDはGDP。  
 3. アメリカは国民所得統計改訂後の新ベンチマークの統計による数値。  
 4. 日本は、51~55年→61~65年は70年価格。66~70年以降は75年価格による値。  
 5. イギリスは要素費用表示, 他は市場価格表示。  
 6. ( ) 内は 76~79 年の平均成長率。

し、西欧では、79年央から景気下降に転じていたイギリスが80年に入つて一層後退色を強くし、西ドイツ、フランス、イタリアも80年春頃から景気後退局面を迎え、81年初に至るまで概して後退ないし停滞が続いている。こうしたなかで日本は、拡大テンポこそ鈍っているが、依然としてプラスの成長を維持している。

表 2 主要先進国の実質経済成長率

| 年・期    | 78  | 79  | 80   | 80   |      |       |                 |
|--------|-----|-----|------|------|------|-------|-----------------|
|        |     |     |      | I    | II   | III   | IV              |
| アメリカ   | 4.8 | 3.2 | △0.2 | 3.1  | △9.9 | 2.4   | 3.8             |
| 日本     | 5.1 | 5.6 | 4.2  | 5.6  | 1.5  | 5.2   | 1.9             |
| 西ドイツ   | 3.6 | 4.5 | 1.8  | 8.7  | △8.0 | 0     | △2.1            |
| イギリス   | 3.2 | 1.6 | △2.0 | △2.5 | △5.4 | 7.5   | △1.5            |
| フランス   | 3.5 | 3.1 | 1.3  | 1.6  | △2.6 | 0.8   | △1.3            |
| イタリア   | 2.7 | 4.9 | 4.0  | 8.9  | △3.5 | △10.5 | 8.4             |
| カナダ    | 3.4 | 2.8 | 0.1  | △2.4 | △4.5 | 1.8   | 8.4             |
| OECD全体 | 3.9 | 3.3 | 1.3  | 1.1  |      |       | $\frac{3^*}{4}$ |

(備考) 1. 前年(期)比年率伸び率。四半期、半期別は季節調整済値。  
 2. アメリカ, 日本, 西ドイツ, カナダはGNP。イギリス, フランス, イタリア, OECD合計はGDP。  
 3. アメリカは80年12月の国民所得統計改訂後の新ベンチマークによる数値。  
 4. 日本は75年価格による数値。  
 5. イギリスは要素費用表示(他は市場価格表示)の実質GDPの平均系列(支出データベース, 生産データベース, 所得データベースの3系列の平均)。  
 6. フランスの四半期別は産業分。  
 7. \* はOECDによる推計値。推計値の分母は幅をもつて考慮されるべきことを示す。

(通商産業省編: 昭和56年版通商白書(昭56), pp. 11~16)