

溶鉄の脱窒における界面抵抗

論文

高橋 正光*・韓 業韜*²・佐野正道*³
森 一美*³・平沢政広*³

Interfacial Resistance to Nitrogen Desorption from Molten Iron

Masamitsu TAKAHASHI, Ye-tao HAN, Masamichi SANO,
Kazumi MORI and Masahiro HIRASAWA

Synopsis :

A study was made on the rate of nitrogen desorption from molten iron by Ar gas injection together with blowing onto the melt surface. Two types of crucible (Al_2O_3 , MgO) and two types of deoxidation method (Al addition, C addition) were used. The flow rate of injected gas was about $80 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ and that of blown gas was $1\ 100 \text{ Ncm}^3/\text{min}$. The immersion depth of the nozzle was 3.3 to 4.5 cm. During the experiment, the bubble formation time was measured by using a pressure pulse technique.

The kinetic data were compared with the calculations by a mixed control model of mass transfer of nitrogen and of interfacial chemical reaction. From the comparison between calculation and experiment, the interfacial resistance was quantitatively estimated. The interfacial resistance existed at the free surface while did not at the bubble-metal interface. Under the same deoxidation condition, the rate of nitrogen desorption with an Al_2O_3 crucible was lower than that with a MgO crucible. This comes from that the interfacial resistance exists at the free surface of the melt held in the Al_2O_3 crucible although the free surface appears clean. In the case of deoxidation with Al, Al_2O_3 layer behaves itself markedly as the interfacial resistance.

Key words : steelmaking ; nitrogen desorption ; gas injection ; bubble ; free surface ; interfacial resistance.

1. 緒 言

従来、常温の水溶液系においては微量の不純物（不溶性界面活性成分）の存在により異相界面において物質移動に対する抵抗、すなわち界面抵抗が生じ、界面を通しての物質移動速度が著しく減少することが知られている¹⁾。一方、高温の冶金反応、たとえば窒素-溶鉄間反応系においては界面活性元素の界面への吸着により、物質移動速度ではなく界面化学反応速度が減少することが明らかにされている²⁾。しかし、界面において酸化物の皮膜が存在する場合、それが界面抵抗として働くことが十分考えられる[†]。RICHARDSONら³⁾はレピテーション溶解した溶銅への酸素の吸収実験において、2 ppm の Si

の存在により SiO_2 の皮膜が生成し、吸収速度が減少することを明らかにしているが、溶鉄系については界面抵抗に関する研究は従来まったく行われていない。

著者らは界面抵抗のない場合について、前報⁴⁾においてアルゴン吹込み、前報⁵⁾においてアルゴン同時吹込み・吹付けによる溶鉄の脱窒実験を行った。

本研究ではるつば材質をマグネシア、アルミナと変化させ、AlあるいはC添加による脱酸（以後、Al脱酸、C脱酸と呼ぶ）を行った溶鉄へのアルゴン吹込みもしくはアルゴン同時吹込み・吹付けによる脱窒実験を行った。この結果を前報⁴⁾⁵⁾において確立した気泡界面を通しての脱窒と自由表面を通しての脱窒を個別に評価する手法にもとづいた反応モデルによる計算値と比較した。これより、Al脱酸や雰囲気から混入した溶鉄中の不純物によって生ずる界面抵抗を定量的に評価し、また、こ

† ここでは、界面に存在する酸化物の皮膜に起因する付加的な抵抗を界面抵抗と定義する。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987) 11 に掲載

昭和 61 年 12 月 10 日受付 (Received Dec. 10, 1986)

* 名古屋大学大学院 (現:(株)神戸製鋼所) (Graduate School, Nagoya University, Now Kobe Steel, Ltd.)

*2 北京鋼鉄学院 (Beijing University of Iron and Steel Technology)

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

これらの界面抵抗に対するるつば材質の影響について検討する。

2. 実験

実験装置は前前報⁴⁾ 前報⁵⁾ の脱窒実験と同様である。タンマン炉を用い、ムライト製の反応管内に設置したるつば中に電解鉄を溶解した。るつばにはマグネシア製(内径 38 mm, 高さ 100 mm), アルミナ製(内径 39 mm, 高さ 100 mm) の2種類を使用し, 実験温度は 1580°C とした。電解鉄の溶解後, Ar-H₂ 雰囲気下で保持して酸素濃度を約 100 ppm に調整した。C脱酸を行う実験では, Cを約 0.1 wt% 添加して脱酸を行い, 窒素分圧 $P_{N_2}=1$ atm における飽和濃度まで窒素を吸収させた。また Al 脱酸を行う実験では窒素を吸収させた後, Al を約 0.1 wt% 添加した。その後, アルゴン同時吹込み・吹付けによる脱窒を行い, 所定の時間間隔で試料を吸上げ採取し, 化学分析より溶鉄中 N 濃度の経時変化を調べた。溶鉄中 O 濃度は, 吸上試料の O 分析, Al 分析より決定した。

本研究においては, 表面に存在する酸化物の有無が問題となる。そのため表面の肉眼観察を行ったが, Al を添加した場合には生成したアルミナが浴表面を覆い, それ以外の場合には表面は見かけ上清浄であった。

いずれの実験においても, 実験中ノズル先端からの気泡生成頻度を圧力パルス法により測定し, 気泡生成時間, 気泡界面積の評価に用いた。

溶鉄質量は 330~380 g, ガス吹込み深さは 3.3~4.5 cm である。吹込みガス流量は約 80 Ncm³/min 一定, 吹付けガス流量は 1100 Ncm³/min である。吹付けランスは浴表面から 10 mm 上に設置した。

Al 脱酸を行った溶鉄に関しては, 一部アルゴン吹込みのみによる脱窒実験を行った。この実験では浴表面にマグネシアリング(またはアルミナリング)を浮かべ, 溶鉄中 N 濃度とはほぼ平衡する Ar-N₂ 混合ガスをランスから吹き付けて自由表面を通しての溶鉄-窒素間反応を抑制した。その流量は 380 Ncm³/min である。

3. 実験結果および考察

3.1 アルゴン吹込みによる脱窒

アルゴン同時吹込み・吹付けによる脱窒においては気泡界面を通しての脱窒と自由表面を通しての脱窒が起こっている。界面抵抗のない気泡界面のみを通しての脱窒については前前報⁴⁾ で研究してある¹²⁾。ここでは Al 脱酸を行った溶鉄について前前報と同様のアルゴン吹込み

¹²⁾ 気泡界面に界面抵抗の存在しないことについては 3.1.3 で述べる。

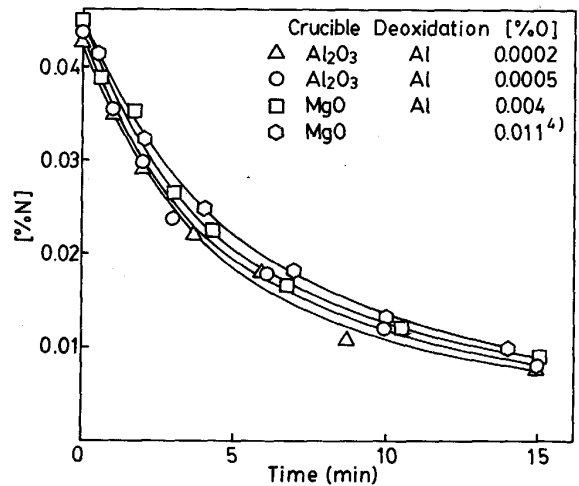


Fig. 1. Change in nitrogen concentration with time obtained from the experiment on nitrogen desorption through the bubble interface.

による気泡界面のみを通しての脱窒実験を行い, 気泡界面における界面抵抗の有無を調べた。

3.1.1 溶鉄中窒素濃度の経時変化

Al 脱酸を行った場合の気泡界面のみを通しての脱窒実験から得られた溶鉄中 N 濃度 [%N] の経時変化の代表例を Fig. 1 に示す。図には Al 脱酸を行っていない前前報の脱窒実験から得られた経時変化の代表例も比較のために示す。Al 脱酸を行った場合の溶鉄中 O 濃度 [%O] は溶解 Al 濃度 [%Al] と平衡する値を学振推奨値を用いて計算により求めた⁶⁾。なお, 以後の Al 脱酸を行った溶鉄の [%O] はすべて計算値である。

図から [%N] は [%O] が低くなるほど速く下がる傾向があることがわかる。つぎに, これらの実験結果につき反応モデルによる計算との比較から気泡界面における界面抵抗の検討を行う。

3.1.2 気泡界面を通しての脱窒反応モデル

この反応モデルは前前報の反応モデルと同様の気液両相内の物質移動と界面化学反応の混合律速モデルである。溶鉄中の1個の気泡中にある窒素モル数の時間的変化は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{dn_{N_2}}{dt} &= \frac{k_L \cdot A \cdot \rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N] - [\%N]_i) \\ &= \frac{k_c \cdot A \cdot \rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N]_i^2 - K^2 P_{N_2,i}) \\ &= \frac{k_c \cdot A}{RT} (P_{N_2,i} - P_{N_2}) \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

n_{N_2} : 1個の気泡中の窒素のモル数 (mol)

A : 気泡界面積 (cm²)

M_{N_2} : 窒素の分子量 (g/mol)

- [%N]_i: 界面におけるN濃度 (mass%)
- P_{N₂, i}: 界面における気泡内窒素分圧 (atm)
- P_{N₂}: 気泡内窒素分圧 (atm)
- K: 平衡定数 (mass%/atm^{1/2})
- k_L: 液側物質移動係数 (cm/s)
- k_c: 化学反応速度定数 (cm/(%·s))
- k_G: 気相物質移動係数 (cm/s)
- ρ_L: 溶鉄密度 (g/cm³)
- R: 気体定数 (atm·cm³/(mol·K))
- T: 溶鉄温度 (K)

気泡生成時間を実測した気泡生成頻度の逆数として求め、得られた気泡生成時間と吹込みガス流量、および脱窒によって気泡内にはいる窒素量から生成時、上昇時の気泡界面積を球形を仮定して求める。この気泡界面積とHIGBIEのモデルにもとづく気液両相内物質移動係数を用いて物質移動速度を計算し、表面を離脱する気泡中の窒素のモル数を得る。計算においてはk_cをパラメータとし、試行錯誤的にk_cを求め、そのk_cと前報で得たk_cを比較することにより界面抵抗の有無を評価する。

3.1.3 気泡界面における界面抵抗の検討

Fig. 2 に気泡界面のみを通しての脱窒実験から得られた化学反応速度定数k_cを従来のガス吹込みによる吸窒⁷⁾、脱窒⁴⁾実験から得られたk_cと比較して示す。図中、●と●が今回のAl脱窒を行った場合の結果である。また、○、◎は従来のk_cを示す。図より本実験で得られたk_cは従来のk_cと一致し、るつぼ材質あるいはAl, Cによる脱酸の有無によらないことがわかる。これより、気泡界面においては流動がはやく、後述するSiO₂を含む皮覆は形成されず、界面抵抗は存在しないと推定される。

3.2 アルゴン同時吹込み・吹付けによる脱窒

前報⁵⁾において報告したように、マグネシアるつぼを

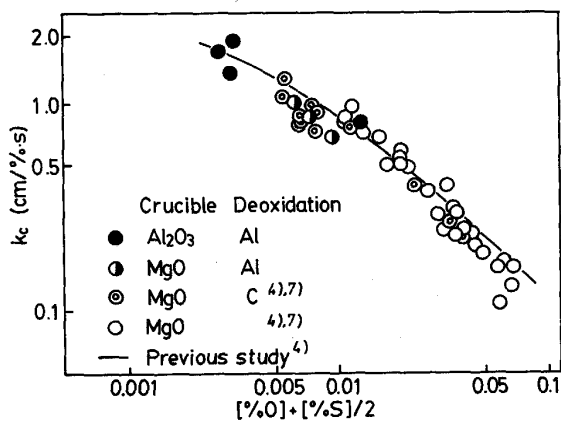


Fig. 2. Chemical reaction rate constant plotted against [%O]+[%S]/2 ([%S]=0.005).

用い、AlあるいはC添加による脱酸を行っていない場合のアルゴン同時吹込み・吹付けによる脱窒の速度は、吹込みあるいは吹付け単独の場合と比較して非常に大きい。この場合、自由表面を通しての脱窒の寄与が大きく、有効自由表面積は平均でるつぼ断面積の2.1倍であった。以下、アルゴン同時吹込み・吹付けの脱窒実験結果については、この前報の結果との比較を中心として考察を進める。

3.2.1 溶鉄中窒素濃度の経時変化

Fig. 3 にはマグネシアるつぼにおける溶鉄中N濃度 [%N] の経時変化の代表例を示す。図において○印のデータは前報のAlあるいはCによる脱酸を行っていない場合の結果で、[%O]が高いにもかかわらず脱窒は非常に速く進行し、30 minで[%N]は0.001以下まで下がっている。C脱酸を行った◎の場合、[%O]=0.003であるが、○の結果と比較すると脱窒速度は同じ程度である。一方、Al脱酸を行った●の場合、酸素濃度はもつとも低いにもかかわらず、脱窒速度は三者のなかで一番小さくなっている。これはAl添加による脱酸から生じたアルミナが自由表面に存在し、脱窒の界面抵

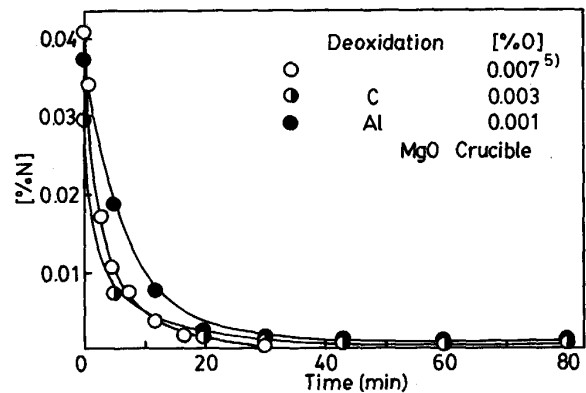


Fig. 3. Change in nitrogen concentration with time in MgO crucible.

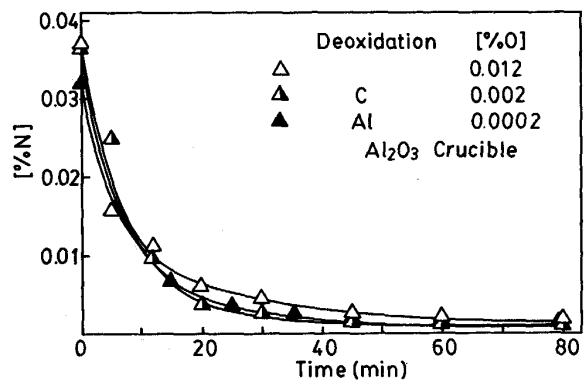


Fig. 4. Change in nitrogen concentration with time in Al₂O₃ crucible.

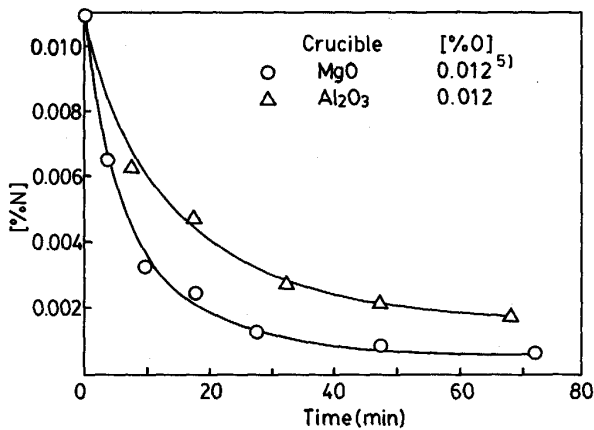


Fig. 5. Comparison of changes in nitrogen concentration with time between MgO and Al₂O₃ crucibles, without deoxidation.

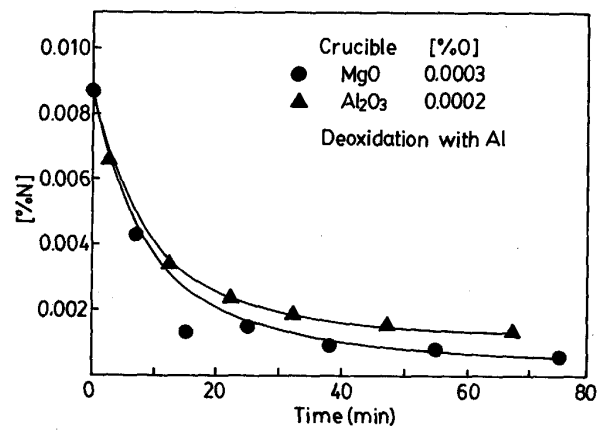


Fig. 7. Comparison of changes in nitrogen concentration with time between MgO and Al₂O₃ crucibles, with Al deoxidation.

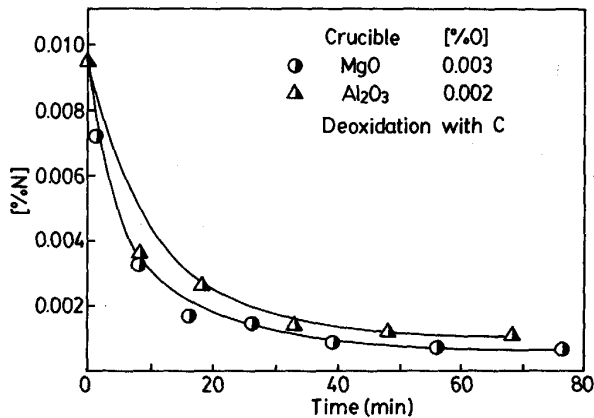


Fig. 6. Comparison of changes in nitrogen concentration with time between MgO and Al₂O₃ crucibles, with C deoxidation.

抗となり、脱窒速度を減少させているためと考えられる。

Fig. 4にはアルミナるつぼにおける [%N] の経時変化の代表例を示す。Al やCによる脱酸を行っていない場合 (△) とC脱酸を行なった場合 (▲) には、肉眼観察では表面に酸化物の存在は認められず、清浄であった。しかし、これら二つの場合にも、脱窒の速度はAl脱酸を行い、生成したアルミナが界面抵抗となつている場合 (▲) と同程度である。これはマグネシアるつぼの場合とは非常に異なり、注目される。

このようなるつぼ材質による脱窒速度の相違をさらに明確にするため、Fig. 5~7にはマグネシアるつぼとアルミナるつぼを用いた場合の経時変化を比較した。

Fig. 5はAlあるいはCによる脱酸を行っていない場合の [%N] の経時変化を示す。マグネシアるつぼ、アルミナるつぼのいずれを用いた場合にも表面は清浄であ

つた。しかしながら、マグネシアるつぼでは脱窒速度が大きく、約50minで [%N] は0.001以下まで下がっているのに対して、アルミナるつぼの場合には脱窒速度が小さく、同程度の時間では [%N] は0.002程度までしか下がっていない。

Fig. 6にはC脱酸を行なった場合の [%N] の経時変化を示す。この場合にも表面はるつぼ材質によらず、清浄であった。経時変化の差はFig. 5におけるほど大きくないが、脱窒はマグネシアるつぼを用いた場合の方が速く進むことがわかる。

Fig. 7にはAl脱酸を行なった場合の [%N] の経時変化を示す。ここでも脱窒の速度はマグネシアるつぼを用いた場合に大きい、アルミナるつぼを用いた場合との差はFig. 5, 6ほどではない。Al脱酸を行なった場合、マグネシアるつぼ、アルミナるつぼのいずれを用いても、脱酸により生成したアルミナが表面に存在する。しかし、マグネシアるつぼを用いた場合には、アルミナがるつぼ壁に寄り、溶鉄の自由表面が観察されることがしばしばあった。これに対し、アルミナるつぼを用いた場合にはアルミナが自由表面全域を覆っており、気泡の離脱現象さえ観察が困難であることが多かった。この自由表面の状態の差が、Fig. 7に示す経時変化の差となつていると考えられる。

以上、Fig. 3~7に示した実験結果から、脱酸方法やるつぼ材質の違いにより脱窒速度が異なることが明らかになった。特にAl脱酸を行なった場合、溶解O濃度は非常に低くなるが、生成したアルミナが界面抵抗となり、結果的に低O濃度であることの効果が得られていないことがわかった。また、同一の脱酸方法の場合、マグネシアるつぼとアルミナるつぼとの比較よりマグネシアるつ

ばを用いた場合に脱窒速度が大きいことがわかった。Al あるいはCによる脱酸を行っていない場合やC脱酸を行つた場合においても脱窒速度がマグネシアるつばよりアルミナるつばにおいて小さくなることから、アルミナるつばの場合には表面が清浄に見えても界面抵抗が存在していることが明らかである。

3・1・3の結果から、気泡界面には界面抵抗は存在せず、アルゴン同時吹込み・吹付け実験における脱窒速度の減少は自由表面における界面抵抗によることが明らかである。以下、実験結果と反応モデルによる計算結果との比較から Fig. 3~7 に現れた界面抵抗の定量的な評価を行い、さらなるつば材質の影響について調べる。

3・2・2 気泡界面と浴表面を通しての脱窒反応モデル

計算に使用した反応モデル、計算方法に関しては前報⁵⁾と同様であるので詳細は省略する。気泡界面、自由表面それぞれの界面について反応モデルを作成し、気泡界面を通しての脱窒と自由表面を通しての脱窒を個別に評価する。

気泡界面を通しての脱窒反応モデルは3・1・2で述べたアルゴン吹込みのみの場合の脱窒反応モデルと同じである。3・1・3においてすでに気泡界面には界面抵抗が存在しないことが明らかになつていたので Fig. 2 に示した k_c を用い、気泡界面を通しての脱窒量を見積もる。

自由表面を通しての脱窒に関しては、本実験は浴表面における気相中の物質移動抵抗が無視できる条件で行つて⁵⁾ので、脱窒速度を液相内物質移動と界面化学反応の混合律速にもとづいて計算する。 k_c には Fig. 2 に示した値を用い、液側物質移動係数 k_L には前報において得た値 $k_L=0.03$ cm/s を用いる。また、波立ち、メタル滴生成、および気泡の存在により有効自由表面積は変化し、未知であるのでパラメーターとして扱う。反応モデルにおいては界面抵抗を考慮していないので、もし、これが存在する場合には有効自由表面積が変化するものとする。すなわち、ここでは見積もつた有効自由表面積の大きさにもとづいて界面抵抗を評価する。

これらの反応モデルにより、気泡界面を通しての脱窒量と自由表面を通しての脱窒量が個別に求まる。計算では、1個の気泡が上昇する間 ($=\Delta t$)、 $[\%N]$ は一定に保たれると仮定し、それぞれの界面を通しての脱窒量を個別に計算し、これらの和をその微小時間内 ($=\Delta t$) の全脱窒量とする。この脱窒量から Δt 後の $[\%N]$ を求め、これをつぎの時間区分における $[\%N]$ として逐次計算を行う。

3・2・3 有効自由表面積の決定

前報においては有効自由表面積の決定は、脱窒反応が

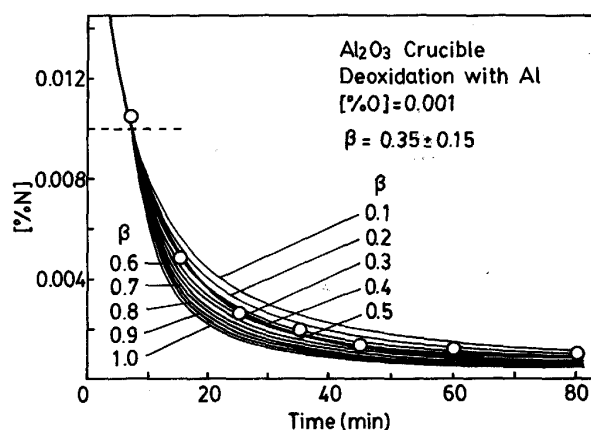


Fig. 8. Determination of effective free surface area.

反応律速と見なすことができるN濃度領域で行つた⁵⁾。しかし、本脱窒実験においては溶鉄中の溶解O濃度が低く、反応律速とみなすことができるN濃度領域がほとんど存在しない。また、実験初期の高いN濃度領域においては物質移動の役割が大きく、液側物質移動係数 k_L の値が計算に大きく影響する。前報のモデル計算でわかるように、 k_L は試行錯誤的に求めたパラメーターであり、モデル計算をこのような k_L の値の影響が大きいN濃度範囲で行うことは適当でない。

そこで今回は液側物質移動抵抗が相対的に小さくなる $[\%N]$ が0.01以下の領域で有効自由表面積の決定を行つた。その代表例を Fig. 8 に示す。図中、○は実験点、太線は実験点から求めたN濃度の経時変化、細線は β ($\equiv A_f/A_c$, A_f : 有効自由表面積, A_c : るつば断面積) を変えて計算した経時変化である。計算に際し、初期N濃度 $[\%N]_0$ には実験点を補間して求めた経時変化における $[\%N]=0.01$ を採用した。計算から得られた $[\%N]$ の経時変化と実験から得られた経時変化との比較から β を決定する。Fig. 8 の場合、 β として 0.35 ± 0.15 が得られる。

また、このように $[\%N]_0=0.01$ として決定した β と $[\%N]_0$ を0.008~0.012の間で変化させて決定した β との間にはほとんど差がないことを確認した。さらに、決定した β を用い、各実験における窒素の初濃度を $[\%N]_0$ として計算した場合にも、 $[\%N]$ の経時変化の計算結果は実際の経時変化をよく表すことを確認した。

3・3 自由表面における界面抵抗

Fig. 9 は3・2・3で述べたようにして決定した有効自由表面積とるつば断面積の比 β の関係を示す。脱酸方法やるつば材質の違いを記号を変えて表し、個々の実験点に対する β のばらつきを縦線で示した。破線は前報⁵⁾に

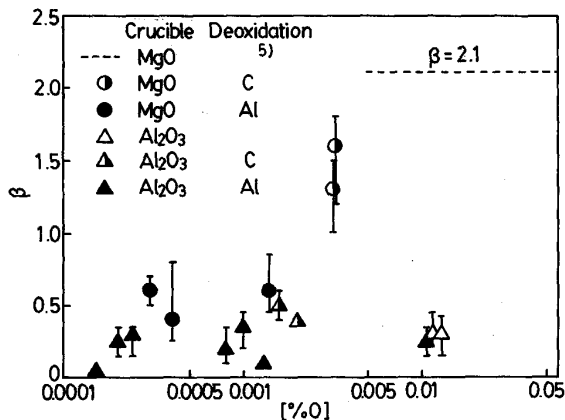


Fig. 9. Relation between β and [% O] under various experimental conditions.

おけるマグネシアるつばを用いて Al あるいは C による脱酸を行っていない場合の平均の β で、有効自由表面積がるつば断面積の 2.1 倍を示す。

Al 脱酸を行った場合、マグネシアるつば (●), アルミナるつば (▲) のいずれを用いても $\beta < 1.0$ となり、有効自由表面積がるつば断面積よりも小さくなっている。破線の $\beta = 2.1$ と比較すると、自由表面に存在するアルミナが界面抵抗となっており、自由表面を通しての脱窒の寄与が著しく減少していることが明らかである。

Al 脱酸を行った場合の結果をるつばの材質別に見ると、マグネシアるつばを用いた場合の β の方が若干大きい。これは、Fig. 7 の説明でも述べたようにマグネシアるつばの場合、マグネシアが塩基性の耐火物であるため、酸性酸化物であるアルミナを吸収しようとし、自由表面のアルミナがるつば壁に寄るためであると考えられる。このように、るつば材質の違いにより、同じ Al 脱酸を行っても界面抵抗に差が生ずる。

また、マグネシアるつばを用いて C 脱酸を行った場合 (○), およびアルミナるつばを用いて Al あるいは C による脱酸を行っていない場合 (△) と C 脱酸を行った場合 (▲) においても β の値は 2.1 と比べ小さくなっている。これらの場合には、マグネシアるつばで Al, C による脱酸を行わず $\beta = 2.1$ が得られた前報の場合と同様に、肉眼観察では表面が清浄であつたが、有効自由表面積が減少していることから、界面抵抗が存在していると考えられる。特にアルミナるつばの場合には β は 0.5 以下であり、Al 脱酸を行った場合 (▲) の β とあまり差がない。

そこで、実験終了後、これらの凝固試料について、X 線マイクロアナライザー、光電子分光分析装置による表面の定性分析を行ったところ、すべての試料において

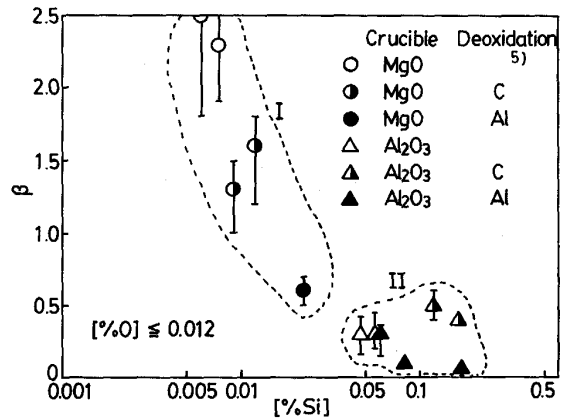


Fig. 10. Relation between β and [% Si] under various experimental conditions.

Si の存在が認められた。Si の影響をさらに詳しく調べるため、これらの凝固試料に関して溶解 Si 濃度 [%Si] を調べた。

Fig. 10 に Si 濃度 [%Si] と β の関係を示す。図で○は、比較のため前報⁵⁾のマグネシアるつばの結果を引用したものである。 β の値は [%Si] の増加にともない減少する傾向がある。また、試料はすべて電解鉄中に含まれる Si 濃度 (≈ 0.005) よりも高い [%Si] を示した。このように Si 濃度が高くなったのは、ムライト製の反応管から還元により SiO ガスが発生し、溶鉄中に混入したことによると考えられる。また、溶鉄表面における酸化物生成に関する研究はなく詳細は不明であるが、溶鉄中の O は表面活性であり、その表面濃度は高く、本実験においては液本体中の [%Si] も高いため、[%O] が低くても溶鉄表面には SiO₂ を含む皮膜が存在し、これが界面抵抗に寄与することが考えられる。

Fig. 10 をるつばの材質別に見ると、マグネシアるつばのグループ I とアルミナるつばのグループ II に大別されることがわかる。アルミナるつばのグループ II は非常に [%Si] が高く、マグネシアるつばを用いた場合の [%Si] の倍以上の値を示す。マグネシアるつばの場合、塩基性耐火物であるために酸性の SiO₂ が吸収されその活量が下がり、[%Si] がアルミナるつばの場合より低くなると考えられる。

脱酸方法別に見ると、グループ I においても、グループ II においても、Al あるいは C による脱酸を行っていない場合より C 脱酸や Al 脱酸を行った場合に [%Si] が高くなっている。これは雰囲気中の SiO が C や Al で還元されて溶鉄へはいるためと考えられる。

以上から、界面抵抗を与える物質について、るつば別につきのようにまとめることができる。

マグネシアるつぼでは、Al 脱酸のときは前述のようにアルミナが界面抵抗となつている。また、C脱酸のときには SiO_2 膜が抵抗になる。しかし、この後者の場合の抵抗は Fig. 10 からわかるように、下記のアルミナるつぼの場合よりはかなり小さい。これは界面膜の性質の違いによると考えられる。

アルミナるつぼでは、Al, C 脱酸を行わない場合、およびCあるいはAl 脱酸を行つた場合、いずれの場合にも、界面抵抗となる皮膜成分のひとつとして Al_2O_3 が関与すると考えられる。そして、Al 脱酸のときはこの Al_2O_3 が主体であり、その他の場合は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 膜が界面抵抗を与えると推定される。

本研究において界面抵抗にかなりの役割をもつ SiO_2 による汚染は使用した反応管の違い（個体差、使用回数）の影響を受けることも考えられ、皮膜の生成とその界面抵抗への影響についての詳細は現時点では不明である。

SiO_2 による界面抵抗の存在は、RICHARDSON らによる窒素-酸素混合ガスからレビテーション溶解した溶銅への酸素の吸収実験³⁾ や佐野らによるシンタームライトるつぼを用いた溶融銀-酸素間反応の実験⁸⁾ においても見出されている。実験温度や溶融金属の違いから、これらの界面抵抗の機構は溶鉄系のそれとは異なつてゐると考えられるが、特に RICHARDSON らの実験においては、高純度溶銅中にわずか 2 ppm の Si が含まれただけでも SiO_2 の皮膜が生成し、酸素の吸収速度が著しく低下しており、注目される。

本研究によつて初めて見出された溶鉄系における界面抵抗は、微量不純物による酸化皮膜生成が溶鉄においてもおこる可能性を示唆している。このような界面抵抗は反応速度に大きな影響を及ぼすため、表面における酸化皮膜の生成機構は今後の重要な検討課題として残されている。また、本研究によつて界面抵抗を形成する脱酸生成物あるいは不純物の有している化学的性質に対して、適当なるつぼ材質を選択することにより界面抵抗を減少させうることがわかつた。

4. 結 言

るつぼ材質（マグネシアるつぼ、アルミナるつぼ）や

脱酸方法（C脱酸、Al 脱酸）を変えて、アルゴン吹込みもしくはアルゴン同時吹込み・吹付けによる溶鉄の脱窒速度を測定した。実験結果と反応モデルによる計算値との比較検討より初めて界面抵抗の定量的な評価を行い、以下の結論を得た。

(1) るつぼ材質、脱酸方法の違いによらず、界面抵抗は気泡界面には存在せず、自由表面にのみ存在する。

(2) 同一の脱酸方法においては、アルミナるつぼを用いた場合よりマグネシアるつぼを用いた場合の方が脱窒速度が大きくなる。

(3) Al 脱酸を行つた場合、生成したアルミナが界面抵抗となつて脱窒速度を減少させる。

(4) アルミナるつぼの場合には肉眼による観察では表面が清浄に見えても、界面抵抗が存在する。この場合の界面抵抗の物質は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 皮膜であると考えられる。

本研究の遂行にあたり、Al 分析、光電子分光分析に新日本製鉄株式会社中央研究本部名古屋技術研究部の協力をいただいた。記して感謝の意を表す。また、本研究費の一部は日本鉄鋼協会昭和 61 年度石原・浅田研究助成金の交付を受けたものであり、感謝する。なお、本研究における理論計算には名古屋大学大型計算機センターを利用した。

文 献

- 1) T. K. SHERWOOD, R. L. PIGFORD and C. R. WILKE: Mass Transfer (1975), p. 190 [McGraw-Hill Inc.]
- 2) たとえば、鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 877, 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破祐: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1443
- 3) C. G. GLEN and F. D. RICHARDSON: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. BELTON, (1970), p. 369 [Plenum Press]
- 4) 高橋正光, 松田 廣, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 419
- 5) 高橋正光, 大熊 宏, 佐野正道, 森 一美, 平沢政広: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2064
- 6) 学振製鋼 19 委員会, 製鋼反応の推奨平衡値 (1984), p. 38
- 7) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 70
- 8) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1432