

論 文

還元ガスによる溶鋼の脱窒速度

水上義正*・務川 進*・佐伯 毅*²・嶋 宏*³
 小野山修平*³・小舞忠信*²・高石昭吾*⁴

The Rate of Nitrogen Removal from Molten Steel by Reductive Gas

Yoshimasa MIZUKAMI, Susumu MUKAWA, Tsuyoshi SAEKI, Hiroshi SHIMA
 Shuhei ONOYAMA, Tadanobu KOMAI and Shogo TAKAISHI

Synopsis :

The fundamental study has been made on the rate of nitrogen removal from molten steel to gas phase with reductive gas injection and flushing. A fluid flow on the surface of molten steel is observed in hydrogen gas flushing. Hydrogen gas increases the rate of nitrogen removal. The apparent rate constant approaches to the chemical reaction rate constant. It is considered that the fluid flow on the surface of molten steel caused by Marangoni convection increases the liquid mass transfer, and thus, the nitrogen removal rate.

When CO is used as a reductive gas, partial pressure of CO, P_{CO} , must be kept in a suitable range for each composition of molten steel, because silicon in molten steel is oxidized to silica by CO gas, and this oxide decreases the liquid-gas interface area for nitrogen removal from molten steel. The suitable CO partial pressure can be estimated by equilibrium calculation. The effects of gas flow rate on nitrogen removal with different gaseous materials in RH degassing equipment can be estimated from the results of the fundamental study.

Key words : secondary steelmaking ; ladle metallurgy ; nitrogen removal ; reductive gas ; kinetics ; MARANGONI convection ; degassing equipment.

1. 緒 言

氷海域海洋構造物の溶接部靱性劣化防止対策¹⁾ および超延性鋼板の製造を行うためには、極低窒素鋼の溶製が必要である。しかし、現在行われている転炉での低窒素鋼吹錬とその後の铸造工程でのガス吹きつけによる吸窒防止技術²⁾ だけでは、極低窒素鋼の溶製は困難である。大量の Ar ガス吹込みを用いた溶鋼脱窒技術の開発^{3)~5)} が行われているが、安定した製造技術には至っていない。また、還元ガスによる溶鋼脱窒促進の検討も行われているが⁶⁾⁷⁾、まだ、機構について不明な点が多い。そこで、還元ガスによる脱窒機構について基礎的研究を行い、それに基づいて溶鋼の RH 脱ガス処理における脱窒促進の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 還元ガス吹込み実験

電解鉄 300 g を Fig. 1 に示したタンマン炉で溶解し、1600°C で 30 min 保持した後、合金添加により、Table 1 の溶鋼成分を目標に調整した。なお、脱窒速度におよぼす [Si] と [O] の影響をみるため、溶鋼成分は Fe-Si-C 系と Fe-C 系の二水準とし、溶鋼の酸素レベル

Table 1. Chemical composition of steels.

Steels	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Sol. Al (%)	N (ppm)
Fe-C system	0.25	Tr.	0.3	Tr.	Tr.	Tr.	150
Fe-Si-C system	0.10	0.25	0.3	Tr.	Tr.	Tr.	150
Fe-C system (Al added)	0.25	Tr.	0.3	Tr.	Tr.	Tr.	150
Fe-Si-C system (Al added)	0.15	0.25	0.3	Tr.	Tr.	Tr.	150

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1987)

* 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

*² 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 工博 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)中央研究本部 (現: (社)日本鉄鋼連盟) Dr. Ing. (Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp., Now The Japan Iron & Steel Federation)

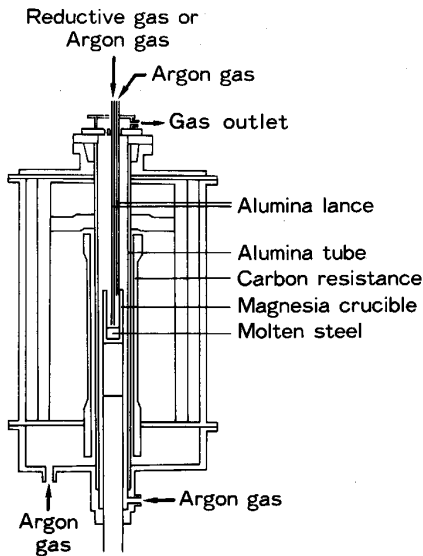


Fig. 1. Experimental apparatus.

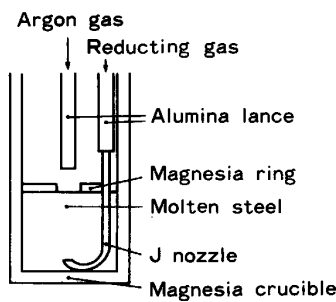


Fig. 2. Schema of gas injection.

Table 2. Condition of fundamental experiments.

Method	Injection
Temperature	1600°C
Weight of steel	300 g
Gas flow rate	100 Ncm ³ /min
Atmosphere	Ar
Pressure	1 atm
Injection gas	Ar, H ₂ , CO-Ar mixed

の調整には、Sol. Al が残在しない範囲内で Al 脱酸した。次に、Fig. 2 に示した内径 1 mm、外径 3 mm の J 字型アルミナランス⁶⁾を用い溶鋼表面下 30 mm 深さから 100 ml/min でガスを吹き込んだ。ガスの種類は、還元ガスとして Ar と CO との混合ガスと H₂ ガスを、比較ガスとして Ar ガスを用いた。なお、るつぼは内径 40 mm の電融マグネシアるつぼを用い、雰囲気はアルゴンガス雰囲気とし、溶鋼表面の影響を遮断するために、溶鋼表面に内径 10 mm、外径 35 mm、厚み 15 mm のマグネシアリングを浮かべた。また、気泡と溶鋼との界面積を求めるため、気泡生成に伴う背圧パルスの間隔を測定した。その他の実験条件を Table 2 に示す。溶鋼成

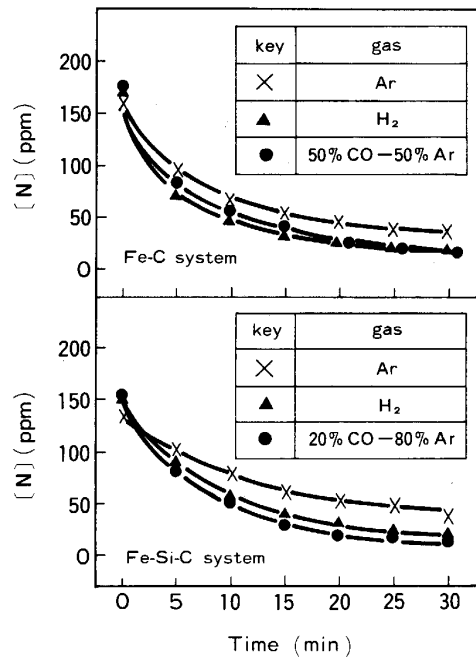


Fig. 3. Behavior of nitrogen content during gas injection.

分の挙動を見るため、ガス吹込み開始から 5 min 間隔で、石英サンプラーを用いて溶鋼を採取し、溶鋼中の窒素と酸素を分析した。その他の元素は実験前後の溶鋼試料を分析した。

2.2 還元ガス吹きつけ実験

未脱酸鋼 1000 g を吹込み実験と同様の方法で溶解し、Al を添加しない溶鋼と Al1% を添加した溶鋼の二種類を対象とした。次に内径 4 mm、外径 6 mm のアルミナランスを用い溶鋼表面より 5 mm の高さから 200 ml/min でガスを吹きつけた。ガスの種類は、還元ガスとして CO ガス、H₂ ガスおよびメタンガスを、比較ガスとして Ar ガスを用いた。なお、吹込み実験の場合と異なり溶鋼表面のマグネシアリングは取り除いている。また、分析用試料の採取方法は吹込み実験の場合と同様である。溶鋼流速を測定するため、溶鋼表面の状況を 200 コマ/s の高速ビデオカメラで記録した。

3. 実験結果

3.1 還元ガス吹込み実験結果

Fig. 3 に溶鋼中の [N] の挙動の一例を示す。初期窒素含有量は 130~170 ppm であり、実験終了時は 15~50 ppm の範囲であった。Fe-C 系（低酸素域）、Fe-Si-C 系（低酸素域）の溶鋼とも、Ar ガス吹込みと比較し混合ガスおよび H₂ ガス吹込みの方が脱窒速度が速く、到達窒素レベルも低くなる傾向が見られる。脱窒処

理前後の窒素以外の成分は次のような挙動を示した。
 H₂ ガスを用いた場合は Fe-C 系, Fe-Si-C 系ともに、
 処理前後で他成分の変化はほとんど認められない。しか
 し, Fe-Si-C 系に混合ガスを吹き込んだ場合は, CO
 濃度によつて [Si] および [C] の挙動が異なつており、
 100% CO ガスを吹き込んだ場合, 処理後 [Si] は 0.02%
 減少し, [C] は 0.01% 増加したが, 20% CO-80% Ar
 ガスの場合は [Si] および [C] の変化は認められなかつた。
 これは CO が [C], [O] として溶鋼にとけこみ、
 [O] が溶鋼中の Si と反応したため, [Si] が減少する
 と同時に [C] が上昇したと考えられる。

Fig. 4 に [O] の経時変化を示したが, Fe-C 系,
 Fe-Si-C 系とも Ar ガスおよび H₂ ガスよりも, 混合ガ
 スの方が, [O] が高くなつている。また, CO ガス濃
 度が高いほど [O] も高くなる傾向がある。

また, ガス吹き込み時の背圧パルスを測定した結果, 同
 一の J 字型アルミナランスでは等間隔のパルスになつ
 ているが, アルミナランスが異なるとランス先端の形状、
 が微妙に異なるのでパルスの間隔も異なり, ランスによ
 るパルスの差は約 20% ある。このため脱窒速度を直接
 比較できないので, 以下の方法で見掛けの脱窒速度定数
 を求めた。

今, 脱窒速度は, 溶鋼側の窒素の物質移動とガス-溶
 鋼界面での化学反応との混合律速⁹⁾ であるとすると(1)
 式が得られる。

$$\begin{aligned}
 -d[\%N]/dt &= k_L \cdot A/V ([\%N] - [\%N]_i) \\
 &= k_c \cdot A/V ([\%N]_i^2 - [\%N]_e^2) \\
 &= k \cdot A/V ([\%N]^2 - [\%N]_e^2) \\
 &\dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

(1)式を積分すると(2)式が得られる。

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{-1}{2[\%N]_e} \times \left(\ln \frac{([\%N] - [\%N]_e)}{([\%N]_0 - [\%N]_e)} \right) \\
 &\quad \times \frac{([\%N]_0 + [\%N]_e)}{([\%N] + [\%N]_e)} = k \cdot A/V \cdot t \\
 &\dots\dots\dots (2)
 \end{aligned}$$

ここで *k* は(3)式で表される。

$$k = \frac{k_c([\%N]_i^2 - [\%N]_e^2)}{\left\{ \frac{k_c}{k_L}([\%N]_i^2 - [\%N]_e^2) + [\%N]_i \right\}^2 - [\%N]_e^2} \dots\dots (3)$$

(2)式に [%N] と [%N]_e を代入した計算結果を
 Fig. 5 に示す。なお, [%N]_e は Fe-C 系 (低酸素域)
 の溶鋼に Ar ガスを 2 h 吹き込み, その時の窒素濃度
 10 ppm を本実験系の平衡値として用いた。ばらつきは
 あるが, Y は処理時間とほぼ直線関係にあるので, 実
 験データを最小二乗法により図中の直線を決定し, この
 直線の勾配から *k* · A/V を求めた。

次に, 気泡と溶鋼との界面積 *A* (cm²) は気泡の生成
 頻度 *f_B* (s⁻¹), 気泡の上昇速度 *V_B* (cm/s), ガス吹込
 み深さ *L* (cm), および気泡径 *d_B* とすると(4)式よう
 に表現できる。ただし, 気泡の浮上速度は DAVIES-
 TAYLOR らの(5)式を用いた¹⁰⁾。

$$A = (f_B L / V_B) \pi d_B^2 \dots\dots\dots (4)$$

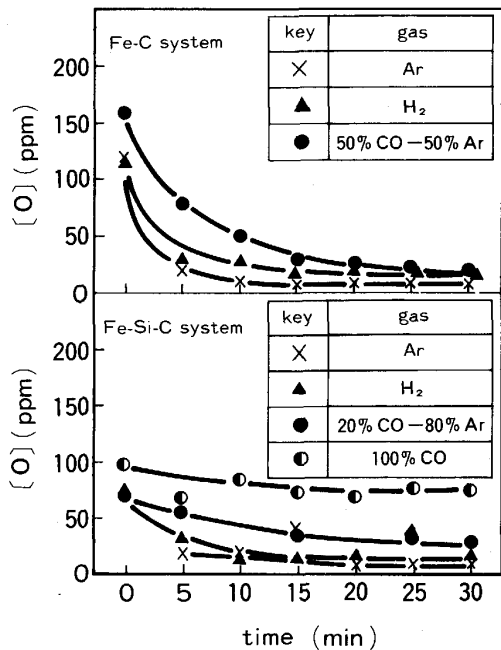


Fig. 4. Behavior of oxygen content during gas injection.

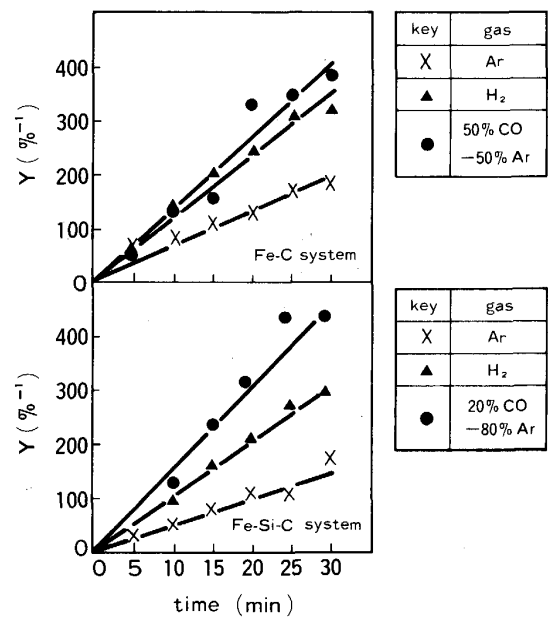


Fig. 5. Relationship between nitrogen content index Y and time.

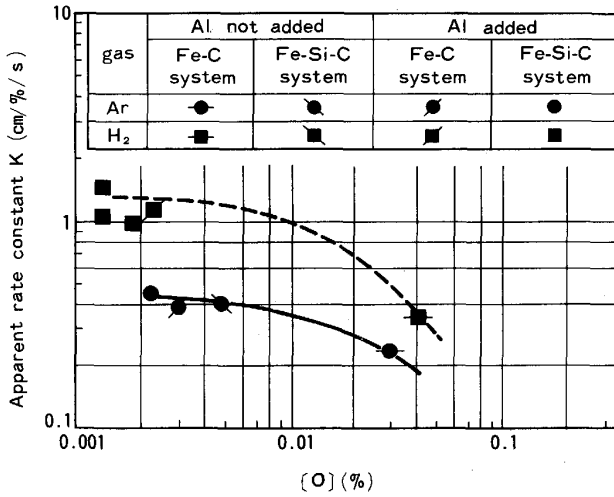


Fig. 6. Effect of oxygen content on the apparent rate constant for nitrogen removal by H₂ gas and Ar gas injection.

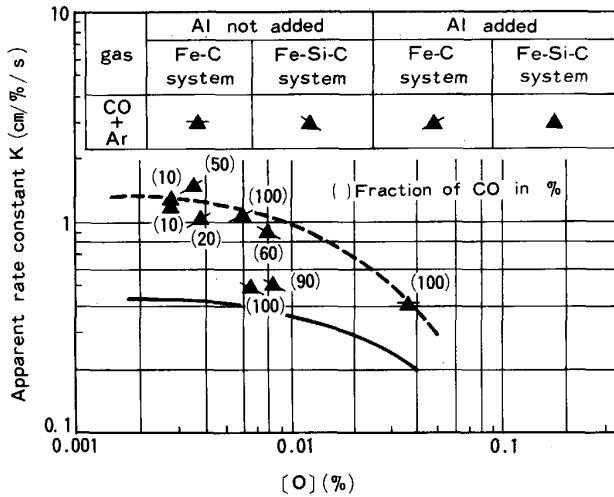


Fig. 7. Effect of oxygen content on the apparent rate constant for nitrogen removal by CO and Ar mixture gas injection.

$$V_B = (0.5 g d_B)^{0.5} \dots\dots\dots (5)$$

直線の勾配から求めた $k \cdot A/V$ と、気泡の生成頻度から求めた A/V の両方から k を算出し、Fig. 6, Fig. 7 に示す。なお、横軸の [%O] は脱窒処理時の平均酸素濃度を用いた。Ar ガス、H₂ ガスおよび CO ガスいずれの吹込みでも、[O] 濃度が高くなるにつれ見掛けの脱窒反応速度定数 k は小さくなっており従来の報告と一致する。また、Ar ガスと比較して、H₂ ガスを吹き込む方が見掛けの脱窒反応速度は大きくなっている。一方、CO ガスを吹き込んだ場合の見掛けの脱窒反応速度定数 k は、H₂ ガス吹込みと Ar ガス吹込みの場合の見掛けの脱窒反応速度定数との間でばらついている。この原因は、後述するように、溶鋼成分によつて CO ガスが還

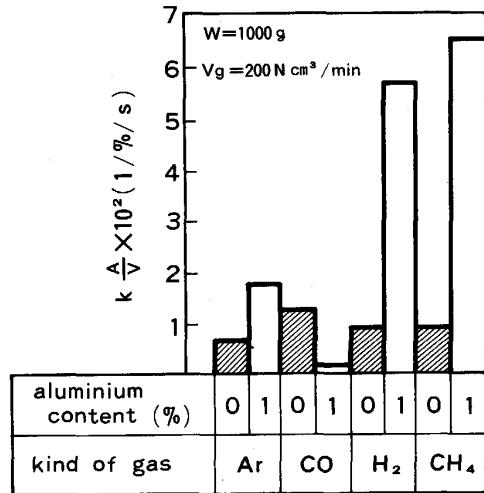


Fig. 8. The apparent rate constant for nitrogen removal by blowing different gases.

Table 3. Effect of gas and oxidizer on apparent rate constant for nitrogen removal.

Method		Kind of gas				
		Ar	H ₂	CH ₄	CO	CO+Ar
Top blow	Undeoxidized steel	Base	↑	↑	↑	No data
	[Si]=Tr. [Sol. Al]=1%	Base	↑	↑	↓	No data
Injection	[Si]=Tr. [Sol. Al]=Tr.	Base	↑	No data	↑	↑
	[Si]=0.25% [Sol. Al]=Tr.	Base	↑	No data	→	↑ or →

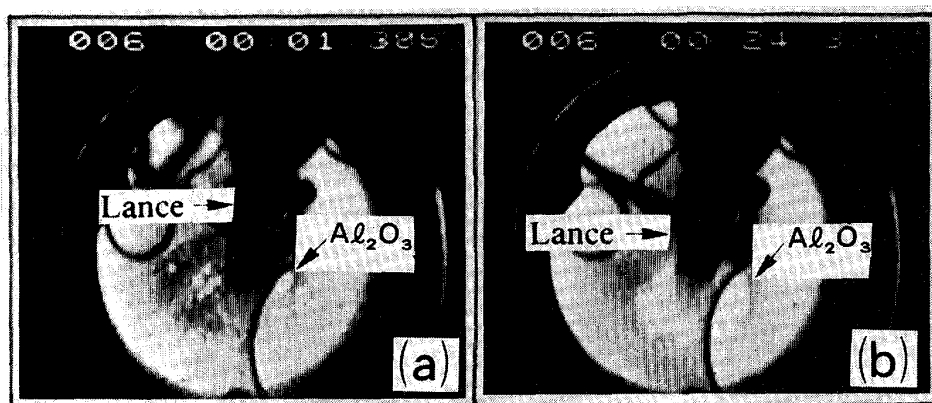
↑ : Higher ↓ : Lower → : Non difference

元ガスとして作用し、溶鋼中の酸素を低減し、脱窒速度を速くする場合と、酸化性ガスとして作用し、溶鋼中の [Si] を酸化し脱窒速度を遅くする場合があるためと考えられる。

3.2 還元ガス吹きつけ実験結果

吹込み実験結果と同様に、(2)式に [%N] と [%N]₀ を代入して求めた Y と処理時間の関係から $k \cdot A/V$ を求め、これを Fig. 8 に示す。未脱酸溶鋼と Al 脱酸溶鋼と比較すると、CO ガスの場合を除き Al 脱酸溶鋼の方が脱窒反応速度が速くなっており、吹込み実験の Fig. 6, Fig. 7 の傾向と一致する。また、ガス種の影響を見ると、未脱酸溶鋼の場合は各ガスともに $k \cdot A/V$ が小さく、 $k \cdot A/V$ におよぼすガス種の影響は小さいが、傾向としては、CO ガスによる脱窒が最も速く、メタンガス、H₂ ガス、Ar ガスの順に遅くなっている。一方、Al 脱酸溶鋼の場合は、メタンガスが最も速く、H₂ ガス、Ar ガス、CO ガスの順に遅くなっている。

Table 3 に脱窒反応速度におよぼすガス添加方法、ガス種および溶鋼の脱酸度の影響を一覧表で示す。Ar ガ



(a) Before blowing (b) During blowing
Photo. 1. Flow of molten steel surface during H_2 gas blowing.

スと比較して、 H_2 ガスは脱窒を促進するが、 CO ガスは溶鋼の脱酸度によって脱窒を促進する場合と阻害する場合があることがわかる。

Photo. 1 に Al_2O_3 粉で溶鋼表面を覆った後、 H_2 ガスを吹きつけた場合の溶鋼表面状況を示す。Ar ガスの場合は写真中白く見える Al_2O_3 粉はほとんど動かず、溶鋼全面に散っていたが、 H_2 ガスの場合は Al_2O_3 粉がガス吹きつけ中、ランス直下に集まってくるのがわかる。このことから、タンマン炉のような静止浴表面に対して、還元ガスを吹きつけると溶鋼流動が生じると考えられる。この溶鋼表面流動を、高速ビデオカメラに記録し、流速を測定した。 Al_2O_3 粒子の衝突あるいはつぼ壁の影響があり、流速は変動しているが、 H_2 ガスの場合は最大 17 cm/s の流速が得られた。この値は高周波炉の攪拌を KNÜPPEL ら¹¹⁾ の提唱している式にて算出した値と同程度であり、還元ガスによる溶鋼表面の攪拌は高周波誘導による攪拌と同程度と考えられる。

4. 考 察

4.1 脱窒促進の要因の検討

Ar ガスと比較して、 H_2 ガスが脱窒を促進する要因としては、MARANGONI 効果¹²⁾¹³⁾ として、溶鋼の流動による液側物質移動係数 k_L の増大と界面の酸素濃度の低下による化学反応速度定数 k_C の増大¹⁴⁾ の二つが考えられる。溶鋼流動の要因としては還元ガス吹きつけにより溶鋼表面に酸素の濃度勾配および温度勾配を生じ、界面張力が不均一になるためと推定される。そこで、温度勾配の影響だけを分離してみるために、 H_2 ガスと同様、熱伝導度の大きい He ガスを吹きつけたが、本実験条件では溶鋼の流動は観察されなかつた。このことより、温度変化による溶鋼流動の影響は小さく、酸素の濃度変化

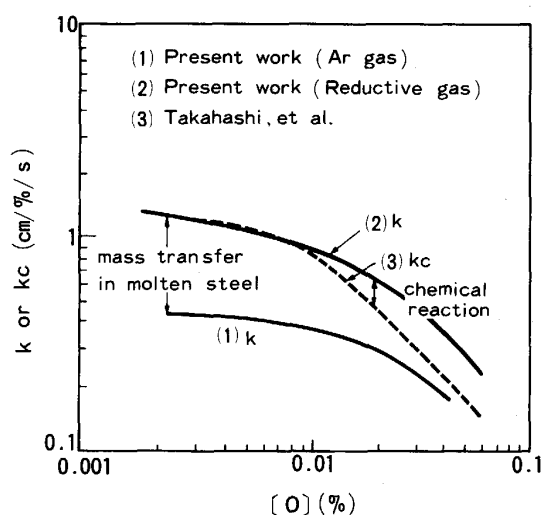


Fig. 9. Effect of oxygen content on the apparent and chemical reaction rate constant for nitrogen removal by different gases.

がより支配的であると考えられる。

Fig. 9 に本研究で得られた見掛けの脱窒反応速度定数と従来の化学反応速度定数の値とを比較して載せた。本研究の実験範囲内では、Ar ガスと比較して還元ガスを用いた場合の方が、見掛けの脱窒反応速度定数が大きくなっている。この理由として、つぎの二つの要因が考えられる。溶鋼の脱酸が強い場合、つまり酸素濃度が十分に低いところでは、本研究の還元ガスを用いたときの見掛けの脱窒反応速度定数は、従来の化学反応速度定数の値²²⁾ に近い値を示している。これは還元ガスの吹きつけ実験で観察された溶鋼流動が、気泡-溶鋼界面でも生じていると仮定すれば、溶鋼側の窒素の物質移動係数が大きくなり、その結果見掛けの脱窒反応速度定数が、化学反応速度定数に近づいたものと推定される。一方、

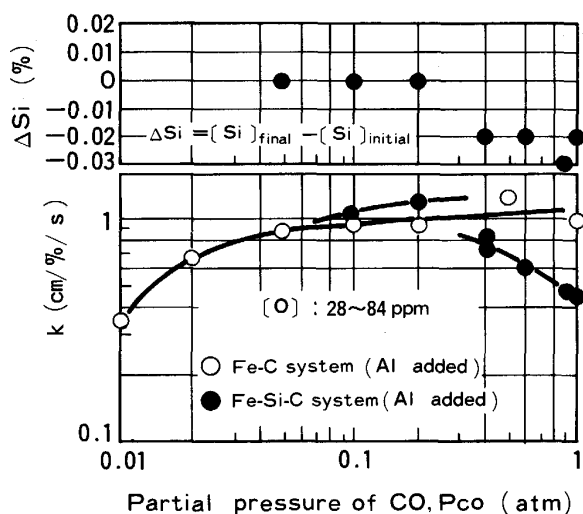


Fig. 10. Effect of partial pressure of CO on the apparent rate constant for nitrogen removal.

溶鋼の脱酸が弱い場合、つまり酸素濃度が高いところでは、本研究の見掛けの脱窒反応速度定数の方が、従来の化学反応速度定数より大きい。これは気液界面の吸着酸素が還元ガスにより除去されたため化学反応速度定数そのものが大きくなったと考えられる。

4.2 脱窒速度におよぼす CO ガス濃度の影響

Fig. 10 に混合ガス吹込みの場合の見掛けの反応速度定数におよぼす吹込みガスの CO 分圧 (P_{CO}) の影響を示す。Fe-C 系溶鋼の場合は CO 分圧の増加とともに見掛けの脱窒反応速度定数 k は増加している。Fe-Si-C 系の場合は CO 分圧が 0.3 atm までは k が増加するが、それより CO 分圧が大きくなると逆に k は減少している。また、吹込み前後の $[Si]$ 濃度差におよぼす CO 分圧の影響を同時に示したが、 $[Si]$ は CO 分圧 0.3 atm 以下の場合には変化はなく、それ以上になると低下している。

森ら¹⁵⁾は各種るつばを用いた脱窒実験で、脱窒速度はるつばの材質によつて変化することを見出しており、この原因は溶鋼とるつばの反応により生成した Al_2O_3 の影響であると報告している。また、RICHARDSON ら¹⁶⁾は窒素と酸素の混合ガスから溶鋼への酸素吸収実験において、高純度銅中に 2 ppm という極微量の $[Si]$ が含有されている場合でも SiO_2 膜ができ、酸素の吸収速度が著しく減少するとの報告をしているが、本研究のように、 $[Si]$ 0.25% 存在する場合は SiO_2 膜の影響は大きいと推測される。そこで、Fe-Si-C 系溶鋼に CO ガスを吹き込んだ場合、(6)式で示される反応が生じると仮定して、1600°C での SiO_2 生成限界を Fig. 11 に示した¹⁷⁾¹⁸⁾。本実験の $[C]$ 0.10%、 $[Si]$ 0.25% の場合の

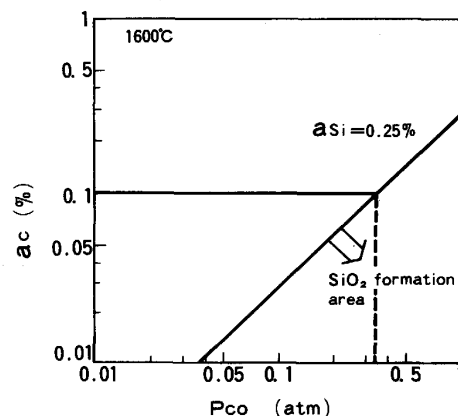
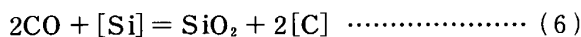


Fig. 11. Effect of partial pressure of CO and $[Si]$ on SiO_2 formation.

SiO_2 生成限界の CO 分圧 (P_{CO}) はほぼ 0.3 atm となり、見掛けの脱窒反応速度定数 k が最大になる P_{CO} と一致する。従つて、Fe-Si-C 系溶鋼に CO 比率の高い混合ガスを用いた場合、 SiO_2 膜が溶鋼とガスの界面に生成し、脱窒速度を遅らせると考えられる。



$$\log K_{SiO_2} = \frac{a_c^2 a_{SiO_2}}{P_{CO}^2 a_{Si}} = 27790/T - 15.403 \dots\dots\dots (7)$$

4.3 実験 RH 脱ガス装置における脱窒速度の推定

実験 RH における脱窒速度におよぼす見掛けの脱窒反応速度定数と環流ガス流量の影響を推定するため下記の仮定のもとで脱窒反応のモデル計算を行った。

- (1) 溶鋼は均一混合である。
- (2) 吹込みガス気泡の合体、分裂は生じない。
- (3) 脱窒反応は気泡-溶鋼界面および真空槽内自由表面で生じる。
- (4) 吸窒反応は大気-溶鋼界面で生じる。
- (5) 気泡-溶鋼界面の脱窒反応の律速段階は溶鋼側の物質移動と界面の化学反応とする。
- (6) 真空槽内自由表面の脱窒反応および大気-溶鋼界面の吸窒反応は界面の化学反応律速とする。
- (7) RH の排気能力は十分あり、環流ガス量の増加とともに真空槽内の窒素分圧は低下する。
- (8) 真空槽内の自由表面は槽断面積の 2.2 倍とする。

以上の仮定のもとで、窒素の物質収支をとると(8)式となる。(8)式を数値積分し、溶鋼中窒素の経時変化を求めた。

$$-d[\%N]/dt = k_B \cdot A_B / V([\%N]^2 - [\%N]_e^2) + k_F \cdot A_F / V([\%N]^2 - [\%N]_e^2) + k_A \cdot A_A / V([\%N]^2 - [\%N]_e^2) \dots\dots (8)$$

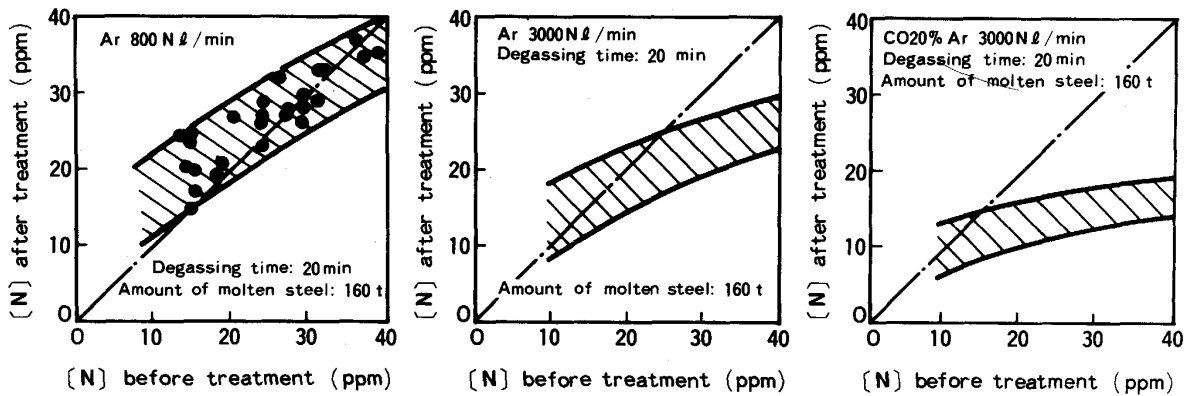


Fig. 12. Estimated amounts of nitrogen removal in RH degassing plant.

Table 4. Values used for calculation.

Gas flow rate	800 NI/min	3 000 NI/min
k_B (cm/%/s)	1.2 (CO+Ar gas), 0.4 (Ar gas)	
k_F (cm/%/s)	1.1	
k_A (cm/%/s)	1.1	
A_B (cm ²)	3.18×10^5	8.17×10^5
A_F (cm ²)	6.91×10^4	
A_A (cm ²)	0-3 100	
$[N]_e^B$ (ppm)	3-15	
$[N]_e^A$ (ppm)	36-50	
$[N]_e^C$ (ppm)	395	

計算に用いた数値は以下の方法で推定した。 k_B には実験室的検討で得られた値を、 k_F , k_A は森ら¹⁵⁾ が報告している値を用いた。 A_B は初期気泡径 1 cm の気泡が溶鋼中の窒素を吸収し、かつ、溶鋼静圧と平衡し、気泡体積を増加しつつ上昇するとして、(9)式から算出した。

$$A_B = \pi d_{Bav}^2 f_B \tau \dots\dots\dots (9)$$

なお、(9)式において、 τ は(5)式から算出される静止溶鋼中の気泡の上昇速度 V_B と RH 浸漬管中の溶鋼の線速度 V_L を用い、(10)式から求めた。

$$\tau = \int_0^L \frac{1}{(V_B + V_L)} dz \dots\dots\dots (10)$$

また、森ら²⁰⁾²¹⁾ が溶鋼へのガス吹込み実験にて溶鋼の自由表面はるつば断面積の 1.8~2.2 倍と報告しているので、本推定計算でも A_F は真空槽断面積の 2.2 倍とした。 A_A については現在のところ推定方法がないため、実機 RH で環流ガスとして Ar ガス 800 NI/min 時の窒素挙動のデータから最小二乗法により推定した。計算に用いた値の一覧表を Table 4 に示す。

計算結果を Fig. 12 に示す。環流ガスとして Ar ガスを用い、流量を 800 NI/min から 3 000 NI/min に増大することにより、低窒素域でも脱窒が促進され、処理前窒素が 25 ppm 以上の領域で脱窒が生じる可能性のあることがわかる。また、環流ガスとして 20% CO-80% Ar の混合ガス 3 000 NI/min を用いると、処理前窒素 15

ppm 以上で脱窒が進行すると推定される。

5. 結 言

還元ガスによる溶鋼の脱窒機構および見掛けの反応速度定数について基礎的検討をおこなった。それに基づいて、溶鋼脱窒を促進するため、RH 脱ガス装置での脱窒速度の上昇について検討し下記の結果を得た。

1) ガス吹込み実験の場合、Ar ガスと比較して H₂ ガスは見掛けの脱窒反応速度を上昇させる。CO ガスは溶鋼成分によつて、見掛けの脱窒反応速度を上昇させる場合と低下させる場合があり、溶鋼成分によつて脱窒のための最適 CO 分圧が決まる。

2) ガス吹きつけ実験の場合、還元ガスが脱窒を促進する理由は、溶鋼流動による液側物質移動係数の増大と界面の酸素濃度の低下による化学反応速度定数の増大が考えられる。

3) 溶鋼成分によつては CO ガスが脱窒を阻害する場合があり、その理由は、CO ガスと溶鋼中の Si とが反応して生成した SiO₂ 膜が脱窒反応を阻害していると考えられる。

4) 気泡-溶鋼間および真空槽自由表面からの脱窒と大気-溶鋼間の吸窒とを考慮に入れたモデル式で、実機 RH 脱ガス装置における脱窒速度におよぼす環流ガス流量および環流ガス種の影響を算定し、見掛けの脱窒反応速度定数を上昇させることにより、安定して溶鋼脱窒できる可能性のあることがわかった。

本研究を実施するにあたり、始終懇切なご指導を賜りました名古屋大学工学部森 一美教授に、深く感謝致します。

記 号

A: 気液界面積 (cm²)

A_A : 大気-溶鋼間の界面積 (cm^2)
 A_B : 気泡-溶鋼間の界面積 (cm^2)
 A_F : 真空槽自由表面積 (cm^2)
 d_{Bav} : ガス吹込み位置と自由表面位置の代数平均気泡径 (cm)
 f_B : 気泡生成頻度 (s^{-1})
 k : 見掛けの脱窒反応速度定数 ($\text{cm}/\%/s$)
 k_A : 大気-溶鋼間の見掛けの吸窒反応速度定数 ($\text{cm}/\%/s$)
 k_B : 気泡-溶鋼間の見掛けの脱窒反応速度定数 ($\text{cm}/\%/s$)
 k_C : 化学反応速度定数 ($\text{cm}/\%/s$)
 k_F : 真空槽自由表面の見掛けの脱窒反応速度定数 ($\text{cm}/\%/s$)
 k_L : 窒素の溶鋼側物質移動係数 (cm/s)
 L : ガス吹込み位置から自由表面までの距離 (cm)
 $[\%N]$: 脱窒処理開始から t s 後の窒素濃度 (%)
 $[\%N]_e$: 平衡窒素濃度 (%)
 $[\%N]_e^A$: 大気中の窒素分圧と平衡する溶鋼中の窒素濃度 (%)
 $[\%N]_e^B$: 気泡中の平均窒素分圧と平衡する溶鋼中の窒素濃度 (%)
 $[\%N]_e^F$: 真空槽内の窒素分圧と平衡する溶鋼中の窒素濃度 (%)
 $[\%N]_i$: 気液界面の窒素濃度 (%)
 $[\%N]_0$: 初期窒素濃度 (%)
 T : 温度 (K)
 t : 処理時間 (s)
 V : 溶鋼体積 (cm^3)
 V_B : 静止浴中における気泡の上昇速度 (cm/s)
 V_L : RH 浸漬管中の溶鋼の線速度 (cm/s)
 Y : (2)式で定義される窒素濃度の指数 ($\%^{-1}$)
 τ : ガス吹込み位置から自由表面までの気泡の平均滞留時間 (s)

文 献

- 1) 坪井潤一郎, 平井征夫: 溶接学会誌, **50** (1981), p. 28
- 2) 鉄鋼製造法 (第1分冊) (日本鉄鋼協会編) (1976), p. 557 [丸善]
- 3) 池田正文, 宮脇芳治, 半明正之, 石川 勝, 田辺治良, 碓井 務: 鉄と鋼, **69** (1983), S 881
- 4) 真目 薫, 松尾 亨: 鉄と鋼, **72** (1986), S 255
- 5) 森 肇, 笹嶋保敏, 長谷川輝之, 平野 稔, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **72** (1986), S 255
- 6) V. I. YAVOISKIY, B. V. LINCHEVSKY and V. A. GRIGORIAN: Proceedings 4th ICVM, **47** (1974), p. 79
- 7) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 43
- 8) 森 一美, 佐野正道, 星野秀雄: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 182
- 9) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 70
- 10) R. M. DAVIES and G. I. TAYLOR: Proc. R. Soc. (London) (1950), p. 375
- 11) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), p. 729
- 12) F. D. RICHARDSON: Canadian Metallurgical Quarterly, **21** (1982), p. 111
- 13) J. K. BRIMACOBЕ and F. WEINBERG: Metall. Trans., **3** (1972), p. 229
- 14) D. SCHWABE and A. SCHARMANN: Crystal Growth, **52** (1981), p. 435
- 15) 高橋正光, 山口誉夫, 韓 業 韜, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1986), S 949
- 16) C. G. GLEN and F. D. RICHARDSON: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. BELTON and W. L. WORREL (1970), p. 369 [Plenum Press]
- 17) 製鋼反応の推奨平衡値(学振19委編) (1984), p. 49 [日刊工業新聞社]
- 18) 学振19委: 製鋼反応の推奨平衡値 (1984), p. 131 [日刊工業新聞社]
- 19) 学振19委: 製鋼反応の推奨平衡値 (1984), p. 38 [日刊工業新聞社]
- 20) 高橋正光, 大熊 宏, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1985), S 132
- 21) 森 一美: 私信
- 22) 高橋正光, 松田 廣, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 419