

減圧下における含クロム溶鉄の脱窒速度

論 文

清瀬明人*・原島和海*²・大貫一雄*³・有馬良士*⁴

Kinetics of Nitrogen Desorption from Liquid Fe-Cr Alloys under Reduced Pressure

Akihito KIYOSE, Kazuomi HARASHIMA, Kazuo ONUKI and Ryoji ARIMA

Synopsis:

The kinetics of nitrogen desorption from liquid Fe-Cr alloys under reduced pressure have been studied at 1600°C.

The nitrogen desorption rate was described by the 2nd order reaction with respect to nitrogen content under these conditions.

The overall nitrogen desorption rate constant, k_{ov} , decreased with the increase in sulfur and chromium contents.

Assuming the mixed control model, the apparent interfacial reaction rate constant, $k_{[N]}$, is proportional to $f_N^{1.2} \sim f_N^{3.2}$.

The rate of nitrogen desorption seemed to be controlled by the interfacial chemical reaction under the present conditions.

Key words: steel making; nitrogen desorption; adsorption coefficient; reduced pressure; sulfur; chromium; nitrogen; gas-metal reaction; interfacial reaction.

1. 緒 言

溶鉄の脱窒処理を効率的におこなうためには、脱窒すべき溶鉄の脱窒機構を明らかにすることが重要である。これまでに、高クロム溶鉄の脱窒速度に関しては多くの研究が報告されており^{1)~7)}、クロム濃度が高いほど窒素の活量が低下し脱窒が困難であることが知られている。しかし、脱窒速度におよぼす窒素の活量係数 f_N の影響については、見かけの界面反応速度定数 $k_{[N]}$ が① f_N に比例するとするもの⁵⁾と② f_N の二乗に比例するもの²⁾⁶⁾に見解が分かれている。高クロム溶鉄の脱窒速度の測定値は、1気圧でのAr吹付けによるものが大部分で、この場合、ガス側の物質移動抵抗は無視できないように考えられる。一方、減圧下においては長ら⁵⁾の研究があるが、彼らの実験では脱窒期間中の酸素濃度が大きく変化しており、さらに、硫黄濃度も不明であることから、脱窒反応機構を正確に評価することは困難であるように思

われる。

そこで本研究では、減圧下において、①低硫黄濃度溶鉄の脱窒速度におよぼすクロム濃度の影響と②クロム濃度が約20wt%の溶鉄の脱窒速度におよぼす硫黄濃度の影響を調査し、脱窒機構について検討した。

2. 実験方法

実験装置と実験方法は前報⁸⁾とほぼ同じであり、ここでは概要を述べる。

実験は合金溶解量が12kgで、周波数が3kHzの真空誘導溶解炉を用いて実施した。用いたるつぼのサイズは内径0.12m、高さ0.25mであり、その材質はマグネシアである。脱窒実験中は、ガス側の物質移動抵抗を極力低減し、かつ、窒素分圧 P_{N_2} を一定に保持するためにArとN₂の混合ガスをつぼ中心軸上に設置したランスより溶鉄表面に吹き付けた。

溶鉄組成は、①硫黄濃度を極低濃度(9~24ppm)に

平成元年10月・2年4月本会講演大会にて発表 平成3年2月13日受付 (Received Feb. 13, 1991)

* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (現:新日本製鉄(株)君津技術研究部) (Steelmaking Technology Lab., Now Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 工博 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (現:新日本製鉄(株)広畑技術研究部) (Steelmaking Technology Lab., Now Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (現:(財)金属系材料開発センター) (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., Now JRCM)

Table 1. Experimental conditions.

Metal	Weight : 12 kg, Temperature : 1 600°C
	Compositions Fe-0.2% C-Cr-S, ①[S] : 9~24 ppm, [Cr] : 0.1~36.6%, [O] : 9~155 ppm ②[S] : 10~730 ppm, [Cr] : 17.6~20.0%, [O] : 35~52 ppm
Gas flow rate	Ar : 2.83×10^{-4} Nm ³ /s, N ₂ : 1.67×10^{-5} Nm ³ /s
Lance	Nozzle I. D. : 7.5×10^{-3} mφ, Height : 0.15 m
Total pressure	1 080 Pa
Crucible	MgO, 0.12 mφ×0.25 m

してクロム濃度を 0~36.6% の範囲で変更したものと②クロム濃度を約 20% にして、硫黄濃度を 10~730 ppm の範囲で変更したものの二系統とした。脱窒実験中の酸素濃度の増加を防止するために炭素濃度は約 0.2% とした。酸素濃度はクロム濃度に応じて 0.0009~0.0155% の範囲で変化した。ただし、酸素の活量 a_o は 0.0003~0.0017 であった。ここで、 a_o の算定にあたって相互作用助係数には、 $e_o^C = -0.421^9$, $e_o^{Cr} = -0.0431^{10}$, $r_o^{Cr,Cr} = 0.0003^{10}$ を用いた。初期窒素濃度は P_{N_2} と平衡する濃度 $[N]_e$ の約 5 倍である。 $[N]_e$ は学振の推奨値⁹⁾を用いて計算した。脱窒実験中の Ar ガスと N₂ ガスの吹付け流量はおおの 2.83 × 10⁻⁴ Nm³/s と 1.67 × 10⁻⁵ Nm³/s であり、そのときの真空タンク内の全圧は 1 080 Pa であった。したがって、脱窒実験中の P_{N_2} は 60 Pa である。採取した鉄試料の窒素の定量は加熱抽出型赤外吸収法によった。おもな実験条件を Table 1 にまとめて示した。

3. 実験結果

Fig. 1 に、低硫黄濃度溶鉄のクロム濃度を変化させたときの窒素濃度の経時変化の代表例を示す。脱窒実験中の酸素濃度はほぼ一定に保たれており、炭素は時間の経過とともにわずかに減少したが、溶鉄表面からの気泡の発生は観察されず、物理的に溶鉄表面が乱されることはなかった。

3.1 脱窒反応の反応次数

各実験手法による脱窒反応の反応次数を知ることは、脱窒反応の機構を明らかにし、脱窒促進のための手段を講じる上で重要である。脱窒反応の一次反応速度式と二次反応速度式の積分型はそれぞれ (1) 式および (2) 式で表される。

$$Y' = \ln \{ ([N] - [N]_e) / ([N]_0 - [N]_e) \} = (A/V) \cdot k_i' \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

$$Y = \frac{1}{2[N]_e} \ln \left(\frac{[N] + [N]_e}{[N] - [N]_e} \cdot \frac{[N]_0 - [N]_e}{[N]_0 + [N]_e} \right)$$

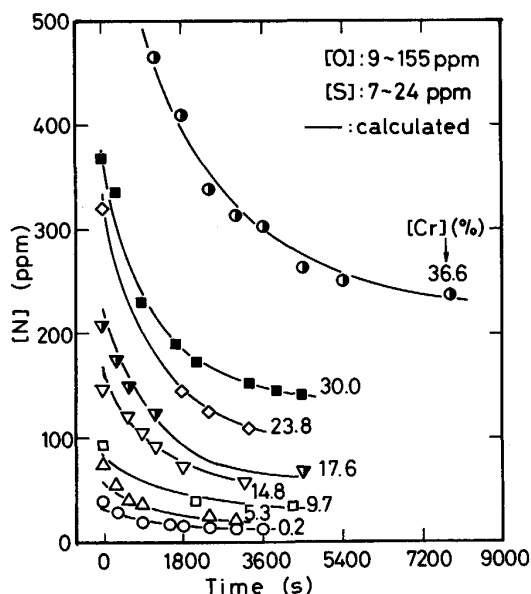


Fig. 1. Effect of chromium content on change in nitrogen content.

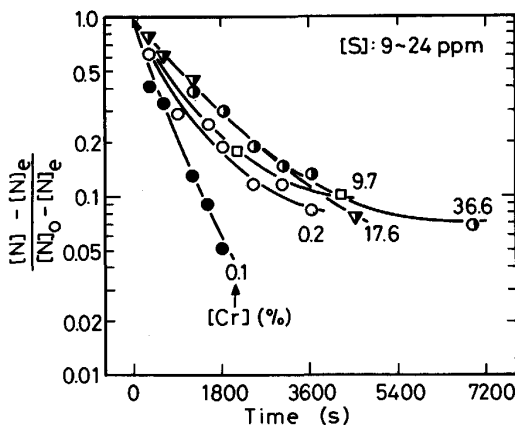


Fig. 2. Effect of chromium content on change in nitrogen content, showing the 1st order reaction.

$$= (A/V) \cdot k_{ov} \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

$[N]_0, [N]$: それぞれ時刻ゼロ, 時刻 t における窒素濃度 (wt%),

A : 気・液界面積 (m²), V : 溶鉄体積 (m³)

k_i' : 溶鉄側境界層の見かけの物質移動係数 (m/s)

k_{ov} : 総括反応速度定数 (m/s・%)

まず、クロム濃度を変化させたときの窒素濃度の経時変化を一次反応速度式を用いて整理した。Y' と t との関係を図 2 に示す。Y' と t との間には直線関係は認められず、脱窒反応は一次反応速度式では近似できない。そこで、窒素濃度の経時変化を二次反応速度式で整理した。Fig. 3 に Y と t との関係を示す。一次反応速度式

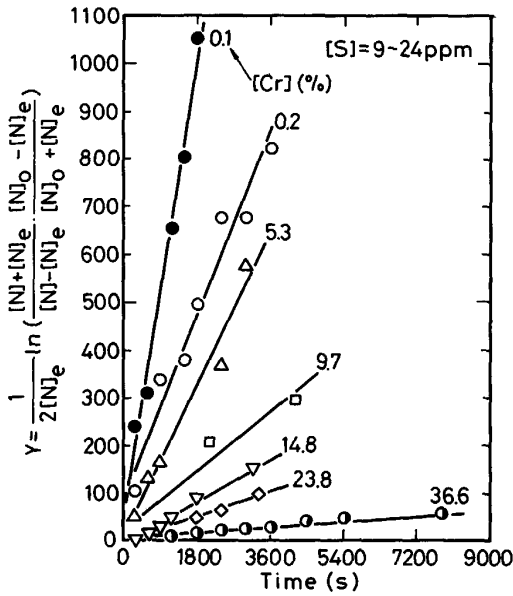


Fig. 3. Effect of chromium content on change in nitrogen content, showing the 2nd order reaction.

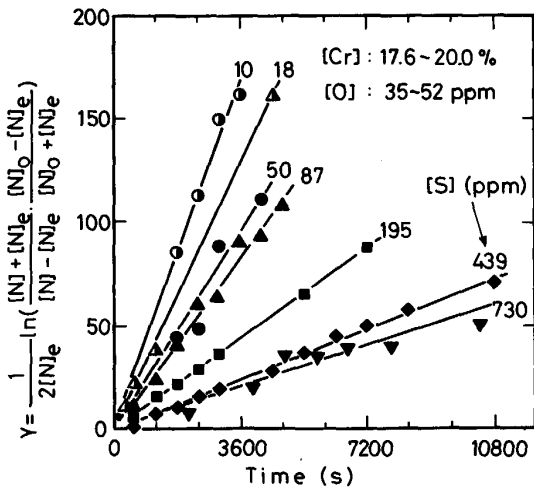


Fig. 4. Effect of sulfur content on change in nitrogen content, showing the 2nd order reaction.

で整理した場合に比べて、良好な直線関係が認められる。Fig. 4 に、クロム濃度が約 20 wt% の溶鉄の硫黄濃度を变化させたときの窒素濃度の経時変化を二次反応速度式で整理した結果を示す。Fig. 3 同様、Y と t との間にはよい直線関係がある。

3.2 k_{ov} におよぼすクロム濃度と硫黄濃度の影響

脱窒反応が窒素濃度についての二次反応速度式で表されるとして、(2)式で示される総括反応速度定数 k_{ov} を求める。 k_{ov} は Y と t との関係を直線回帰し、その勾配より求めた。ここで、V は溶鉄比重を $7.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ¹¹⁾ とし、溶鉄重量より求め、A は電磁誘導による溶鉄表面の盛り上がりを考慮し、 $1.38 \times 10^{-2} \text{ m}$ ²⁸⁾ と

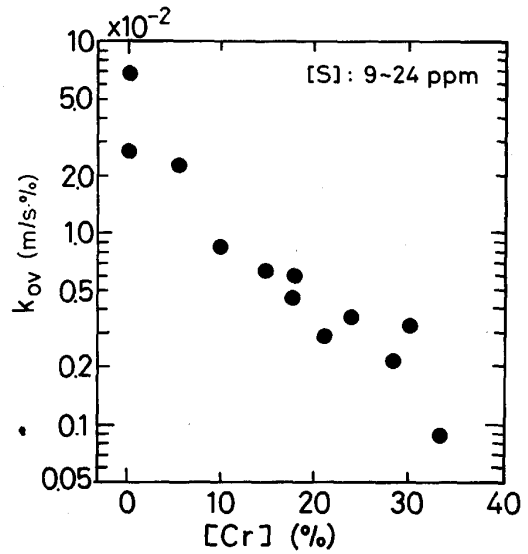


Fig. 5. Influence of chromium content on the overall nitrogen desorption rate constant, k_{ov} .

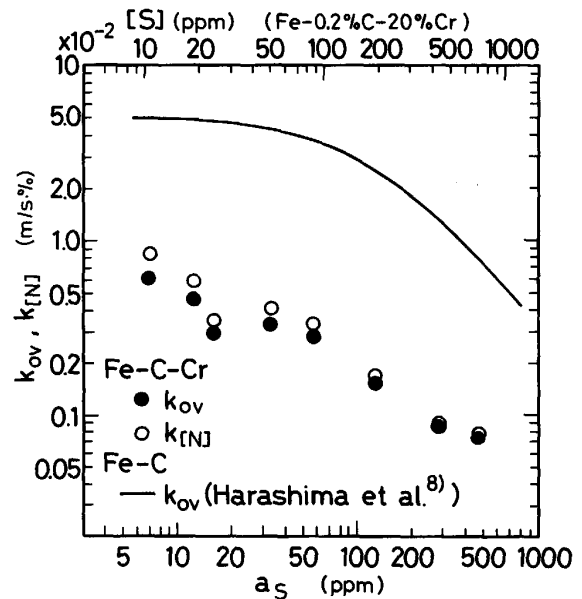


Fig. 6. Dependency of k_{ov} and the apparent interfacial reaction rate constant, $k_{[N]}$ on a_s .

した。

Fig. 5 に、 k_{ov} とクロム濃度との関係を示す。 k_{ov} はクロム濃度の増加とともに減少する。 k_{ov} と [S] の活量 a_s との関係を Fig. 6 に●印で示す。ここで、 a_s の算定には学振の推奨値⁹⁾ ($e_s^{Cr} = -0.0105$, $e_s^C = 0.111$) を用いた。 k_{ov} は a_s の増加とともに減少する。Fig. 6 には、実験条件が本実験とほぼ同じであるクロムを含まない Fe-0.2% C 合金における k_{ov} と a_s との関係⁸⁾ を併示した。 a_s の値が同じであるとき、クロムを約 20% 含有する溶鉄の k_{ov} の値はクロムを含有しない溶鉄の k_{ov} に比較して、約 1/10 に減少している。しかし、ク

ロム濃度が 0% の場合と約 20% の場合とで、 k_{ov} に対する硫黄の悪影響の度合いはほぼ同じである。

4. 考 察

4.1 見かけの界面反応速度定数 $k_{[N]}$ におよぼす f_N と硫黄濃度の影響

脱窒反応の窒素濃度についての反応次数は、反応の律速過程の相違により以下のように区別される。

I. 一次反応速度式

- ①溶鉄側境界層における窒素原子の移動律速
- ②溶鉄表面への窒素原子の吸着律速

II. 二次反応速度式

- ③溶鉄表面の吸着窒素原子同士の化学反応律速
- ④溶鉄表面での吸着窒素分子の離脱律速
- ⑤ガス側境界層における窒素分子の移動律速

本実験条件下の窒素濃度の経時変化は窒素濃度の二次反応速度式で近似できた。しかし、脱窒機構を詳細に検討するため、本実験条件下で測定した k_{ov} の値が界面反応(上記③, ④)と気・液両相の物質移動(上記⑤, ①)との混合律速によるものであると仮定し、前報⁸⁾と同様の方法で見かけの界面反応速度定数 $k_{[N]}$ を求める。ただし、界面反応のうち、前記②の溶鉄表面への窒素原子の吸着が律速する場合の速度式は一次反応速度式で示され、本実験事実と反するので除外する。

$k_{[N]}$ の推定にあたり、溶鉄側境界層における窒素原子の物質移動係数 k_l とガス側境界層における窒素分子の物質移動係数 k_g の評価は重要である。長ら⁵⁾は溶融 Fe-Cr 合金における k_l を(3)式で示している。

$$k_l = 0.63 \times 10^{-3} \sqrt{D_{Fe-Cr}/D_{Fe}} \text{ (m/s)} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 D_{Fe} 、 D_{Fe-Cr} はそれぞれ溶融純鉄中、溶融 Fe-Cr 合金中の窒素原子の拡散係数であり、KUNZE¹²⁾ がクロム濃度が 0~15% の範囲で求めた値およびその外挿値を用いた。一般に、誘導溶解炉における溶融合金の攪拌状態は周波数で決まることが知られている。本実験では、長らと同じ周波数の誘導溶解炉を用いており、溶鉄量も同程度なので溶鉄の攪拌状態もほぼ同様であると考えられる。したがって、 k_l の値は(3)式を用いて算定する。 k_g は原島ら⁸⁾が提示した k_g の全圧依存性より求めた値 $1.97 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ を用いる。

混合律速の式を解くにあたり、溶鉄バルク窒素濃度 $[N]_b$ として $[N]_e$ の 2 倍を採用し、本実験を近似した。

HARADA と JANKE¹³⁾ は、界面反応と気・液両相の物質移動との混合律速の場合の窒素濃度の経時変化を(4)式で表した。

$$\begin{aligned} & \{ |1 - (\alpha/2n)| \ln |n - (\alpha/2) + \sqrt{\alpha[N] + (\alpha/2)^2 + n^2}| \\ & + |1 + (\alpha/2n)| \ln |-n - (\alpha/2) \\ & + \sqrt{\alpha[N] + (\alpha/2)^2 + n^2}| \} \frac{[N] = [N]_t}{[N] = [N]_i} \\ & - k_i(A/V)(t - t_i) \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで、

$$\alpha = k_i(1/k_{[N]} + \rho \cdot R \cdot T \cdot K^2)/(100 \cdot M_{N_2} \cdot k_g)$$

$$n^2 = K^2 \cdot P_{N_2} (\equiv a_{N_2})$$

$[N]_i$: 時間 t_i における窒素濃度 (%)

$[N]_t$: 時間 t における窒素濃度 (%)

ρ : 溶鉄密度 (kg/m^3), R : 気体定数 ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)

T : 絶対温度 (K), K : 反応 $1/2 N_2(g) = N$ の平衡定数

M_{N_2} : 窒素分子のモル重量 (10^{-3} kg/mol)

上述の方法で求めた $k_{[N]}$ を用い、(4)式より窒素濃度の経時変化を求めた結果を Fig. 1 に実線で併示した。計算値は、実測値とよく一致しており、 $k_{[N]}$ を求める際に設けた仮定が妥当であると考えられる。

4.1.1 $k_{[N]}$ におよぼす f_N の影響

$k_{[N]}$ の値と f_N との関係を Fig. 7 に示す。ここで、 f_N の値の算定には学振の推奨値⁹⁾(Table 2)を用いた。なお、*印を付けた実験では溶鉄温度が 1630°C であったため、以下のようにして $k_{[N]}$ の値を補正した。すなわち、原島ら⁸⁾が $1520 \sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲で溶鉄温度を変化させて測定した k_{ov} の値より、 $k_{[N]}$ を求め、 $\ln(k_{[N]})$ と $1/T$ との関係を整理し、見かけの活性化エネルギー 181 kJ/mol を得た。この値を用いて 1630°C で得られ

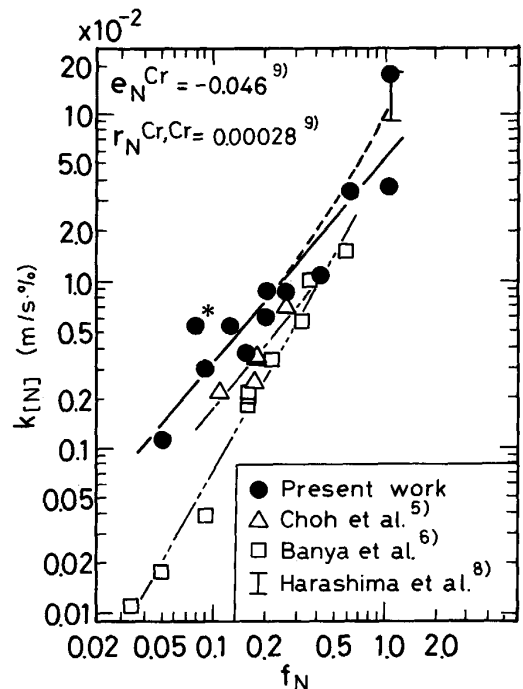


Fig. 7. Relationship between $k_{[N]}$ and f_N .

た $k_{[N]}$ の値を 1600°C に換算した. $k_{[N]}$ は f_N の減少とともに小さくなる. $k_{[N]}$ と f_N との関係を最小二乗法で近似すると, $k_{[N]}$ は f_N の 1.2 乗に比例することがわかった. ただし, 原島ら⁸⁾が, 本実験とほぼ同じ実験条件で, クロムを含まない Fe-0.2% C 合金について求めた $k_{[N]}$ の値 (Fig. 7 中 I 印) を考慮すると破線で示したように f_N が約 0.2 以上, すなわち, クロム濃度が約 20% 以下の領域では, $k_{[N]}$ は f_N のおよそ 2 乗に比例しているようにも見える. Fig. 7 には, 長ら⁵⁾と萬谷ら⁶⁾の実験結果も併示した. ここで, 長らの実験結果については k_{ov} の値が $k_{[N]}$ に等しいと仮定して用いた. 三者の $k_{[N]}$ の f_N 依存性は一致していない. これは, 前者については酸素濃度, 後者については k_g の評価の程度によっても考えられる. 本実験で得られた $k_{[N]}$ の f_N 依存性は二座吸着を想定して得られる $k_{[N]}$ の f_N 依存性とは異なる. この理由として①クロム原子の表面吸着¹⁴⁾の影響, ② f_N の値の評価の妥当性が考えられる.

まず, クロムの表面吸着の影響について検討する. 高クロム溶鉄ではクロムが溶鉄表面に吸着することにより, 溶鉄表面状態が純鉄の場合と異なっていることも考えられる. すなわち, クロム原子が溶鉄表面に吸着することにより, ①窒素の吸着平衡定数に影響をおよぼすこと②脱窒阻害元素である酸素, 硫黄の吸着平衡定数に影響をおよぼすこと⁷⁾が考えられる. 高クロム溶鉄の気・液界面における脱窒機構を明らかにするためにはクロム原子の吸着の影響について定量的に解明する必要がある. この点については今後の検討課題である.

つぎに, f_N の値について検討する. 相互作用助係数 e_N^{Cr} , $r_N^{Cr,Cr}$ の値については多数報告されているが, 比較的高クロム濃度領域まで適用できるとしている値^{9)15)~17)}を Table 2 に示す. 特にクロム濃度の高い領域において各測定者間で f_N の値の差は大きくなる. Fig. 8 に Table 2 に示した値を用いて求めた本実験の $k_{[N]}$ と f_N との関係を示す. 最小二乗法で $k_{[N]}$ と f_N との関係を直線回帰すると, その勾配は 1.2 から 3.2 の値が得られる. すなわち, 用いる f_N の値によって $k_{[N]}$ の f_N 依存性が大きく異なる. したがって, 脱窒機構を確定するためには e_N^{Cr} , $r_N^{Cr,Cr}$ の値を正確に評価することが重要である.

Table 2. Interaction parameters.

e_N^{Cr}	$r_N^{Cr,Cr}$	Range of [%Cr]	Ref. No.
-0.046	0.00028	<60	9
-0.046	0.00063	<40	15
-0.041	0.000014	<25	16
-0.046	0.00127	<21.4	17

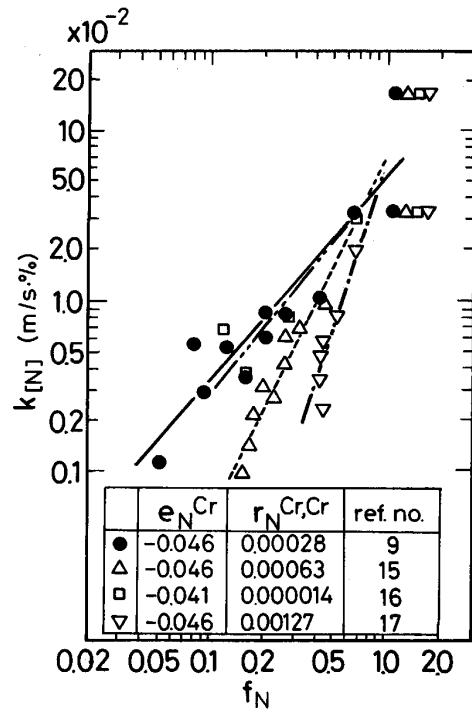


Fig. 8. Relationship between $k_{[N]}$ and f_N .

4.1.2 $k_{[N]}$ におよぼす a_S の影響

Fig. 6 に, $k_{[N]}$ と a_S との関係を○印で併示した. $k_{[N]}$ の値は a_S が大きくなるほど小さくなる. $k_{[N]}$ と k_{ov} との差は, a_S の値が小さいとき, すなわち, k_{ov} の値が大きくなるほど大きくなり, 物質移動抵抗の影響が無視できなくなることを示している.

4.2 脱窒機構

従来報告されている脱窒反応モデルをもとに, 本実験条件下における脱窒機構を検討する.

萬谷ら²⁾は窒素原子の二座吸着を仮定し, 脱窒反応の見かけの界面反応速度定数 $k_{[N]}$ を(5)式あるいは(6)式で示した.

$$\begin{aligned} \text{界面化学反応律速の場合: } & [N] + [N] \rightarrow [N_2] + \square \\ k_{[N]} = & (100 \cdot M_N / \rho) \cdot k_1 \cdot x_N^2 \cdot f_N^2 \cdot \\ & \{1 / (1 + \sum x_i \cdot a_i)\}^2 \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{界面離脱反応律速の場合: } & [N_2] \rightarrow N_2(g) + \square \\ k_{[N]} = & (100 \cdot M_N / \rho) \cdot k_2 \cdot x_{N_2} \cdot x_N^2 \cdot f_N^2 \cdot \\ & \{1 / (1 + \sum x_i \cdot a_i)\} \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

ここで,

M_N : 窒素原子のモル重量 (10^{-3} kg/mol)

k_1 : 溶融純鉄表面の吸着窒素原子同士の界面化学反応速度定数

k_2 : 溶融純鉄表面の吸着窒素分子の界面離脱反応速度定数

x_i : 溶鉄中の成分 i の吸着平衡定数

a_i : 溶鉄中の成分 i の活量

一方, 長ら⁵⁾ は溶鉄中の窒素が気・液界面を通過して気相に移行する場合には界面に特定の抵抗があるとし, 有効界面積に着目して $k_{[N]}$ を (7) 式で示した.

$$k_{[N]} = (100 \cdot M_N / \rho) \cdot k \cdot x_N \cdot f_N \cdot \{1 / (1 + \sum x_i \cdot a_i)\} \dots \dots \dots (7)$$

ここで, k は界面抵抗のための物質移動係数を表す.

窒素は酸素, 硫黄に比べて弱吸着であるとして $x_N \cdot a_N$ の項を無視すると, a_O, a_S が一定の場合には, (5) 式と (6) 式では $k_{[N]}$ は f_N の二乗に比例し, (7) 式では $k_{[N]}$ は f_N に比例する.

4.2.1 界面反応速度定数 k_r の推定と k_r におよぼす a_S の影響

つぎに, f_N を考慮した界面反応速度定数 k_r を求め, k_r におよぼす a_S の影響より気・液界面における脱窒機構について推定する.

ここでは, (8) 式に示す本実験で得られた $k_{[N]}$ と f_N との関係を用いて k_r を算出し, 界面反応の律速過程について検討する. すなわち,

$$k_r = k_{[N]} / f_N^{1.2} \dots \dots \dots (8)$$

として 20% クロム溶鉄における k_r におよぼす a_S の影響を定量化する. ただし, 本実験条件下では界面吸着元素として窒素, 酸素, 硫黄およびクロムが挙げられるが, 窒素は酸素, 硫黄に比べて吸着平衡定数が小さいこと, 酸素はその活量が 0.0001~0.0004 と小さいこと, クロムは吸着挙動が不明確なことから, ここでは, 吸着元素として硫黄だけを考える. 前述したようにクロムの存在によって x_N, x_S, x_O の値が変化する可能性があるが, どの程度に変化するかが不明であるため, 以下において, x_N, x_S, x_O の値がクロムの存在によらず一定であるとし, クロムの存在により f_N の指数が変化すると考える. したがって, (5) 式と (6) 式は, それぞれ (9) 式と (10) 式のように変形できる.

$$1/\sqrt{k_{r1}} = (1/\sqrt{W_1})(1 + x_S \cdot a_S) \dots \dots \dots (9)$$

$$1/k_{r2} = (1/W_2)(1 + x_S \cdot a_S) \dots \dots \dots (10)$$

k_{r1} は界面化学反応速度定数 (m/s·%), k_{r2} は界面離脱反応速度定数 (m/s·%) であり次式で示される.

$$k_{r1} = k_{r2} = k_{[N]} / f_N^{1.2}$$

$$W_1 = (100 \cdot M_N / \rho) \cdot k_1 \cdot x_N$$

$$W_2 = (100 \cdot M_N / \rho) \cdot k_2 \cdot x_N^2 \cdot x_{N_2}$$

ここで, W_1 は熔融純鉄の見かけの界面化学反応速度定数 (m/s·%) であり, W_2 は熔融純鉄の見かけの界面離脱反応速度定数 (m/s·%) である. すなわち, 界面化学反応律速の場合は $1/\sqrt{k_{r1}}$ と a_S が直線関係にあり, 界面離脱律速の場合は, $1/k_{r2}$ と a_S との間に直線関係が

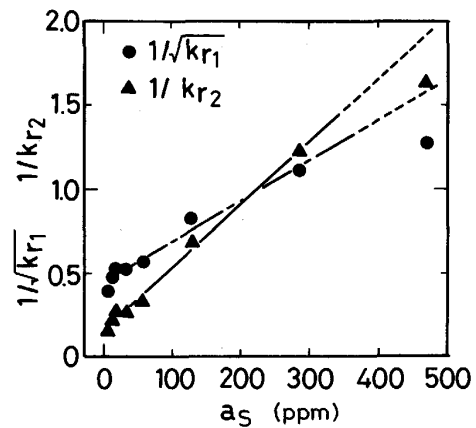


Fig. 9. Relationship between $1/\sqrt{k_{r1}}$ and a_S and relationship between $1/k_{r2}$ and a_S .

成り立つ.

Fig. 9 に $1/\sqrt{k_{r1}}$ と a_S との関係および $1/k_{r2}$ と a_S との関係をそれぞれ示す. a_S が 300 ppm 以下の範囲では $1/\sqrt{k_{r1}}$ と $a_S, 1/k_{r2}$ と a_S との関係はいずれも直線で近似でき, 実験点を最小二乗法で直線回帰すると, それぞれ (11) 式と (12) 式とが得られる.

$$k_{r1} = k_{[N]} / f_N^{1.2} = 5.0 \times 10^{-2} / (1 + 54.5 \cdot a_S)^2 \dots \dots \dots (11)$$

$$k_{r2} = k_{[N]} / f_N^{1.2} = 6.1 \times 10^{-2} / (1 + 229 \cdot a_S)^2 \dots \dots \dots (12)$$

本実験から求めた W_1, W_2 とそれに対応する x_S および, これまで報告されているそれらの値を Table 3 に示す. Table 3 には, $k_{[N]}$ が f_N の二乗に比例するとした場合の W_1, W_2 と x_S の値も併記した.

4.2.2 W と x_S の評価と界面脱窒反応機構

本実験で得られた W の値は $k_{[N]}$ の f_N 依存性の評価により, 大きく異なるが, Ar 1 気圧下の脱窒実験で得られた値 $1.38 \times 10^{-2} \text{ m/s}\cdot\%^{6)}$, $3.15 \times 10^{-2} \text{ m/s}\cdot\%^{6)}$ よりも大きい.

つぎに, x_S の値を従来の報告値と比較する. 界面化学反応律速を仮定したときに求まる x_S の値は 54.5 であり, Fe-C-S 系合金の脱窒実験から原島ら⁸⁾ が求めた値 (63.4) や, SAIN と BELTON¹⁸⁾ の示した炭素飽和鉄における x_S の温度依存式から求まる値 ($x_S = 56$) と比較的良好一致する. 一方, 界面離脱反応律速を仮定したときに求める x_S の値は 229 であり, 界面化学反応律速を仮定したときの x_S の値の約 4 倍である. しかし, CO-CO₂ 混合ガス吹付けによる溶鉄の脱炭速度の測定から求められた前記 SAIN と BELTON の提示した値や原島ら¹⁹⁾ の示した値 $x_S = 50 \sim 65$ を考慮すると, 20% クロム溶鉄の脱窒反応は $x_S = 54.5$ を与える (5) 式, すな

Table 3. Comparison of W_1 , W_2 and x_S derived from present work with those derived from previous works.

W_1 , W_2 and x_S derived from nitrogen desorption experiments.

$k_{r1} = W_1 / (1 + x_S \cdot a_S)^2$			$k_{r2} = W_2 / (1 + x_S \cdot a_S)$			Atmosphere
Investigator	$W_1 \times 10^2$	x_S	Investigator	$W_2 \times 10^2$	x_S	
BANYA <i>et al.</i> ²⁾	0.974	5.34	BANYA <i>et al.</i> ⁶⁾ Present work Present work	3.15	130	under 10^5 Pa Ar under 10^5 Pa Ar under reduced pressure under reduced pressure under reduced pressure
BANYA <i>et al.</i> ⁶⁾	1.38	6.8				
HARASHIMA <i>et al.</i> ⁸⁾	15.0	63.4				
Present work**	5.0	54.5				
Present work**	18.8	51.6				

* : $k_r = k_{[N]} / f_N^{1.2}$ ** : $k_r = k_{[N]} / f_N^2$
 x_S derived from decarburization experiments.

Investigator	x_S
SAIN and BELTON ¹⁸⁾	56
HARASHIMA <i>et al.</i> ¹⁹⁾	50-65

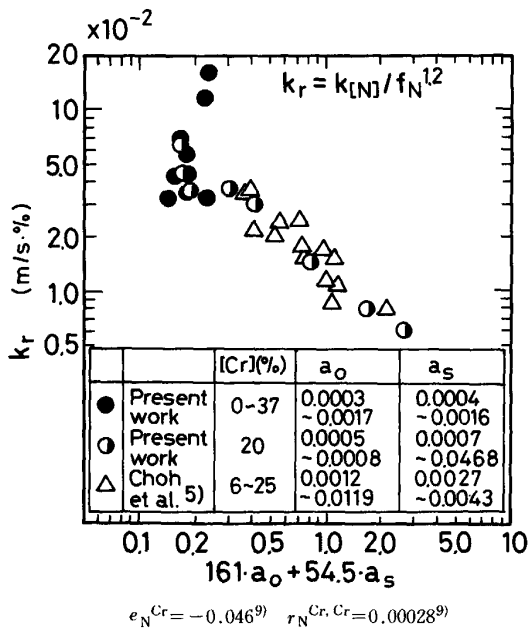


Fig. 10. Relationship between k_r and $161 \cdot a_o + 54.5 \cdot a_s$.

わち、界面化学反応の寄与度がかなり大きいと考えるのが妥当であろう。界面化学反応と界面離脱反応の寄与度を明確にすることは今後の課題である。

そこで、界面化学反応律速を仮定して得られた吸着平衡定数を用いて $k_r (= k_{[N]} / f_N^{1.2})$ を従来得られている値とともに整理する。長ら⁵⁾の k_r は酸素濃度を变化させた実験で得られた値であるため界面吸着元素として酸素も考慮しなければならない。そこで、酸素の吸着平衡定数は原島らが本研究と同じ装置を用いてクロムを含まない溶鉄での脱窒実験から求めた値 $161^{18)}$ を用いた。したがって、 k_r は(13)式で表される。

$$k_r = k_{[N]} / f_N^{1.2} = 5.0 \times 10^{-2} / (1 + 161 \cdot a_o + 54.5 \cdot a_s)^2 \quad \dots\dots\dots(13)$$

Fig. 10 にパラメーター $161 \cdot a_o + 54.5 \cdot a_s$ で k_r を整理した結果を示す。長らの実験における硫黄濃度は不明

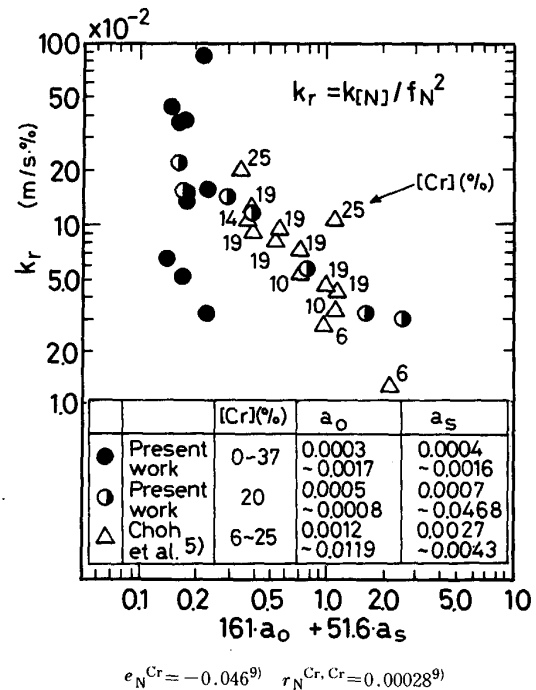


Fig. 11. Relationship between k_r and $161 \cdot a_o + 51.6 \cdot a_s$.

であるが、彼らが脱窒実験をおこなったクロムを含まない溶鉄には硫黄が 30~50 ppm 含まれている²⁰⁾ことから、クロムを含む溶鉄にも同程度の硫黄が含まれていると考えられる。以下、硫黄濃度が 50 ppm であるとして長らのデータを整理する。巨視的に見ると、それぞれクロム濃度、酸素濃度の異なる溶鉄の k_r をパラメーター $161 \cdot a_o + 54.5 \cdot a_s$ で統一的に整理できる。

つぎに、 $k_{[N]}$ が f_N の二乗に比例するとして $k_r (= k_{[N]} / f_N^2)$ を求めると(14)式の関係が得られる。

$$k_r = k_{[N]} / f_N^2 = 18.8 \times 10^{-2} / (1 + 161 \cdot a_o + 51.6 \cdot a_s)^2 \quad \dots\dots\dots(14)$$

(14)式で与えられる k_r をパラメーター $161 \cdot a_o + 51.6 \cdot a_s$ を用いて整理した結果を Fig. 11 に示す。この

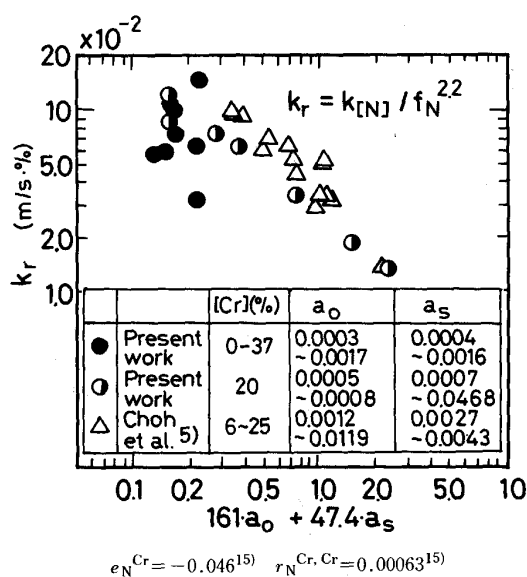


Fig. 12. Relationship between k_r and $161 \cdot a_o + 47.4 \cdot a_s$.

場合、クロム濃度を変化させた本実験結果を説明できず(●印)、長らの k_r の値もクロム濃度によって層別できるように見える。

f_N の算定に、WADA らの報告値¹⁵⁾ (Table 2) を用いた場合、 k_r は(15)式で表される。

$$k_r = k_{[N]} / f_N^{2.2} = 7.7 \times 10^{-2} / (1 + 161 \cdot a_o + 47.4 \cdot a_s)^2 \dots \dots \dots (15)$$

Fig. 12 に k_r をパラメーター $161 \cdot a_o + 47.4 \cdot a_s$ で整理した結果を示す。Fig. 10 に比べてパラメーターのばらつきは大きい、三系統の k_r をパラメーター $161 \cdot a_o + 47.4 \cdot a_s$ で巨視的には説明できると判断した。

k_r は用いる f_N の値によって上記(13)、(15)式の2種類の式で表すことはできるが、本研究の範囲では脱窒機構を確定することはできない。脱窒機構を明らかにするためには、実験精度の向上は言うまでもないが、クロムの吸着の影響の定量化が必要である。

5. 結 言

極低窒素高クロム鋼溶製のための基礎研究として、合金溶解量が 12 kg の真空誘導炉を用い、減圧下で Ar ガスを溶鉄表面に吹き付けて溶鉄の脱窒実験を実施し、脱窒速度におよぼす硫黄濃度およびクロム濃度の影響について検討した。その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 脱窒反応は窒素濃度についての二次反応速度式で近似でき、総括反応速度定数 k_{ov} は硫黄濃度およびクロム濃度が高くなるほど小さくなる。

(2) k_{ov} の値から、気・液両相における物質移動と、気・液界面における界面化学反応との混合律速を仮定して、見かけの界面反応速度定数 $k_{[N]}$ を算定した。 $k_{[N]}$ の f_N 依存性は f_N の算定に用いる相互作用助係数の値によって異なり、 $k_{[N]}$ は f_N の 1.2 乗~3.2 乗に比例した。

(3) 本実験の範囲では、界面反応の素過程を明確にはできないが、界面化学反応律速を仮定した x_s の値はクロムを含まない溶鉄の場合とほぼ一致しており、界面化学反応の寄与度がかかなり大きいと考えるのが妥当のように思われる。

(4) 界面化学反応律速の場合、界面化学反応速度定数 k_r は次式で表される。

$$\begin{aligned} \text{相互作用助係数に学振の値を用いた場合,} \\ k_r = k_{[N]} / f_N^{1.2} = 5.7 \times 10^{-2} / (1 + 161 \cdot a_o + 54.5 \cdot a_s)^2 \text{ (m/s} \cdot \%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{相互作用助係数に WADA らの値を用いた場合} \\ k_r = k_{[N]} / f_N^{2.2} = 7.7 \times 10^{-2} / (1 + 161 \cdot a_o + 47.4 \cdot a_s)^2 \text{ (m/s} \cdot \%) \end{aligned}$$

文 献

- 1) K. DAVID and J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhüttenwes., **43** (1972), p. 215
- 2) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1443
- 3) M. OKAMURA, K. MORIYA, F. KAWAGUCHI, S. KOYAMA and K. NARITA: Proc. 4th ICVM, **47** (1974), p. 67
- 4) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 田中秀夫, 細田秀人: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2077
- 5) 長 隆郎, 竹部 隆, 井上道雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2665
- 6) S. BANYA, F. ISHII, Y. IGUCHI and T. NAGASAKA: Metall. Trans. B, **19** (1988), p. 233
- 7) 長谷川守弘: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 42
- 8) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 坂倉勝利: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1559
- 9) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1984)
- 10) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p. 147
- 11) 鉄鋼便覧第 3 版 I (日本鉄鋼協会編) (1984) [丸善]
- 12) H. D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 71
- 13) T. HARADA and D. JANKE: Steel Res., **60** (1989), p. 337
- 14) 森 克巳, 岸本 誠, 下瀬敏憲, 川合保治: 日本金属学会誌, **39** (1975), p. 1301
- 15) H. WADA and R. D. PEHLKE: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 443
- 16) K. GUNJI, K. SUDO and E. ISHIKAWA: The 4th Japan-USSR Joint Symposium (1973), p. 185
- 17) V. D. COSMA: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 195
- 18) R. D. SAIN and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 403
- 19) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 449
- 20) 長 隆郎: 私信 (昭和 60 年 5 月)