

鉄合金及びスラグ中への窒素の  
溶解反応の速度論的研究

小野 英樹

①

鉄合金及びスラグ中への窒素の  
溶解反応の速度論的研究

小野 英樹

# 目次

1	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	既往の研究	3
1.2.1	溶鉄の吸窒及び脱窒速度に関する研究	3
1.2.2	製鋼スラグの窒素溶解度に関する研究	14
1.3	本研究の目的	17
2	実験方法	24
2.1	実験の概要	24
2.2	実験原理	26
2.3	実験操作	34
2.3.1	実験装置及び試料	34
2.3.2	実験手順	41
2.4	分析方法	44
2.4.1	メタル中酸素、窒素分析	44
2.4.2	メタル中チタン分析	45
2.4.3	メタル中クロム分析	46
2.4.4	メタル中ジルコニウム、セレン、テルル分析	47
3	溶融純鉄中への窒素の溶解反応速度	50
3.1	緒言	50
3.2	実験結果及び考察	51
3.2.1	同位体交換反応による測定	51
3.2.2	窒素の溶解反応速度の流量依存性	52

3.2.3	窒素の溶解反応速度の窒素分圧依存性	55
3.2.4	窒素の溶解反応速度の温度依存性	57
3.3	小括	66
4	溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす Ti、Zr、V、Cr の影響	68
4.1	緒言	68
4.2	実験結果	70
4.3	考察	77
4.4	小括	83
5	溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす O、Se、Te の影響	95
5.1	緒言	95
5.2	実験結果	97
5.3	考察	102
5.4	小括	111
6	溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす窒素自身の影響	115
6.1	緒言	115
6.2	実験結果及び考察	116
6.3	小括	123
7	スラグ中への窒素の溶解反応速度	129
7.1	緒言	129
7.2	実験結果	130
7.2.1	気相中物質移動速度の測定	130
7.2.2	溶解反応速度の組成依存性	134
7.2.3	溶解反応速度の温度依存性	137
7.2.4	溶解反応速度の窒素及び酸素分圧依存性	139
7.3	考察	142
7.4	小括	147
8	総括	153

1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 緒言

鋼中非金属不純物元素である窒素は鋼の性質に大きな影響をおよぼす。近年特に薄板鋼板の深絞り等の加工性向上と時効防止のため、窒素含有量は極微量(15ppm以下)であることが要求されている。実際の製鋼工程では最終処理工程であるRHあるいはDH等の真空脱ガス処理によって溶鋼中窒素を除去しているが、効率的な脱窒を行い、生産性の向上、製品の高品質化をすすめるには、その工程における脱窒速度を正しく見積もる必要がある。すなわち脱窒は一般に[1]メタル側境界層における物質移動、[2]気液界面での化学反応、[3]気相側境界層における物質移動の3段階に分けて考えることができるが、そのどの段階が律速過程であるのか、またはそれぞれの段階がどの程度脱窒速度に寄与しているのかを知る必要がある。また近年真空脱ガス処理がすすみ、鋼中非金属不純物元素が低減されるにつれ、脱ガス中、または脱ガス後に大気から混入する窒素が鋼中窒素濃度の低減を妨げ、除去限界を決めていることが明らかになってきた。したがって、脱ガス処理前後の鋼中への窒素の溶解を防止する必要が生じている。そのた

めには、脱窒と同じ段階からなりその逆反応として考えられる溶解反応の速度とその機構についても正確に知ることが重要である。

これまで冶金反応の分野では一般に [2] 気液界面での化学反応に関しては、きわめて速いとして無視されることが多かったが、近年気-液間の速度論的研究が進むにつれ、ガスの溶解や脱離の過程において、高温の熔融金属とガス間の界面化学反応は、必ずしも無視することが正しくなくむしろ律速過程であり得ることが明らかとなってきた。そこで本研究では、溶鉄が導入窒素ガスで飽和した条件下での窒素の溶鉄表面上での吸着、解離反応速度(本測定においては窒素ガスは平衡条件下にあるので結合、脱着反応速度に等しい)を同位体交換反応法<sup>1-1)</sup>により直接測定し、種々の添加元素の気液界面での化学反応速度自身に及ぼす影響を調べ、窒素の溶解または脱離反応における [2] 気液界面での化学反応速度の寄与の大きさを明らかにする。

また近年、種々のスラグの窒素吸収能が測定されフラックス処理による溶鋼の脱窒の可能性が検討されている。しかし実際の製鋼プロセスに適用する場合には、メタル-スラグ間だけでなくガス-スラグ間における窒素の挙動を把握する必要がある。しかしガス-スラグ間における窒素の反応速度に関しては、全く知られていない。そこで、本研究では同位体交換反応法によってスラグ中への窒素の溶解の化学反応速度も測定する。

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 溶鉄の吸窒及び脱窒速度に関する研究

熔融金属への2原子分子の溶解としては、水素、窒素、酸素などの溶解があげられるが、その中でも特に溶鉄中への窒素の溶解に関しては、もっとも数多くの研究がなされてきた。これは工業的にも、鋼材の性質の点からも、鋼中の窒素含有量の制御が非常に重要であることを示している。溶鉄への窒素の溶解を速度論的に研究したのはBogdandy(1959年)に始まる。最近までに発表された主なものをTable 1.1-1.4に発表年順にあげる。

反応速度の解析にあたって重要な点は、実験方法、条件の違いによって得られる結果が必ずしも一致しないことである。したがってどのような実験方法、条件で得られた結果であるか特に注意する必要がある。実験方法によって既往の研究を分類すると次のようになる。

1. 高周波誘導溶解した溶鉄表面にガスを吹き流すもの<sup>1-2)-1-4), 1-7)-1-10)</sup>など  
もっとも一般的な方法で多くの測定が行われた。
2. 真空溶解炉の中で雰囲気を調整して吸窒または脱窒させるもの<sup>1-20)1-22)</sup>など  
減圧から高圧まで気圧を変化させることができ、ガス側の物質移動を強化できる。
3. 溶鉄中にガスをバブルさせるもの<sup>1-5)1-25)1-27)</sup>  
バブリングによる反応の促進(液側物質移動及び反応有効界面積の増大)が望めるが、実験上の困難が伴う。

Table 1.1 溶鉄の吸窒及び脱窒速度に関する研究(1959~1969年)

測定者	発表年	測定方法	温度 (K)	実験条件など
Bogdandy <sup>1-2)</sup> Schmolke Stranski	1959	Sampling	1873	試料7kg、0.001~0.002%O N <sub>2</sub> ガスを真空溶解室内 に入れて吸収させる
Fischer <sup>1-3)</sup> Hoffmann	1960	Sampling	1873	試料5kg、0.001~0.24%O N <sub>2</sub> ガスを真空溶解室内に入れて吸収させる 1.18, 4.1%P(0.004~0.22%O)
Schenck <sup>1-4)</sup> Frohberg Heinemann	1962	Sampling	1833	試料3.5~4kg、0.005~0.22%O <0.87%S、N <sub>2</sub> ガスを溶解 室に入れて吸収させる。
Kozakevitch <sup>1-5)</sup> Urbain	1963	Sampling	1823	試料1kg、<0.23%O N <sub>2</sub> ガスをアルミナ管で溶鉄内に吹き込む
Pehlke <sup>1-6)</sup> Elliott	1963	Sieverts	1879	試料100g、0.009~0.20%O、<0.3%S Al、Cr、Nb、Ni、Si、S、W、Oの影響
長 <sup>1-7)</sup> <sup>1-8)</sup> 井上	1967 1968	Sampling	1823 1873	試料400g、0.008~0.10%O、<0.48%S 溶鉄表面にN <sub>2</sub> ガスを吹きつける C、Si、Mn、Cr、S、Oの影響
長 <sup>1-9)</sup> 岡村 井上	1969	Sampling	1873	試料400g、溶鉄表面にN <sub>2</sub> ガスを吹きつける Fe-O系でCr、V、Mn、Niの影響 Fe-S系でC、Mn、Siの影響
鈴木 <sup>1-10)</sup> 森 伊藤	1969	Sampling	1873	電解鉄400g、0.004~0.08%O マグネシアるつぼ中で試料を誘導 溶解しAr気流中で脱窒速度を測定

Table 1.2 溶鉄の吸窒及び脱窒速度に関する研究 (1970~1976年)

測定者	発表年	測定方法	温度 (K)	実験条件など
Mowers <sup>1-11)</sup> Pehlke	1970	Sieverts	1873	試料100g Se、Teの影響
Choh <sup>1-12)</sup> Kurata Inouye	1971	Sampling	1873	試料400g N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 窒素酸素同時溶解速度
Yavoiskii <sup>1-13)</sup> Sryazhinら	1971	Levitation	2273	Fe-O、Fe-C系で窒素 溶解速度を測定
姉崎 <sup>1-14)</sup> 清水 盛	1971	Levitation	1893~1993	試料4~7g、0.05%O 試料を浮揚溶解し、Ar気流中で脱窒
成田 <sup>1-15)</sup> 小山 牧野 岡村	1971	Sampling	1873	試料500g、0.006~0.072%O マグネシアるつぼ中で試料を誘導 溶解し Ar気流中で脱窒速度を測定 Cの影響
Visokey <sup>1-16)</sup> Bernsmann McLean	1972	Levitation	1922	1)0.035%O、0.012%S 2)0.004%O、0.014%S Fe-26%Cr鋼の脱窒
萬谷 <sup>1-17)</sup> 篠原 戸崎 不破	1974	Sampling	1873	試料500g、0.009~0.1%O マグネシアるつぼ中で試料を誘導 溶解し Ar気流中で脱窒速度を測定 O、S、C、Si、Ni、Crの影響
天野 <sup>1-18)</sup> 伊藤 坂尾	1976	Levitation	2053~2483	試料1g、0.001~0.002、0.09%O 浮揚溶解法により、 吸窒、脱窒速度を測定

Table 1.3 溶鉄の吸室及び脱室速度に関する研究(1976~1985年)

測定者	発表年	測定方法	温度 (K)	実験条件など
Nakamura <sup>1-19)</sup> Kuwabara	1976	Sampling	1953	0.023~0.037%O、0.008~0.012%S、電子 ビーム溶解炉で27%Cr-Fe合金の脱室
長 <sup>1-20)</sup> 森谷 井上	1978	Sampling	1873	試料4kg、0.003~0.054%O 真空溶解炉内で試料を誘導溶解し、減 圧下で脱室速度を測定、Mn、Cuの影響
Fruehan <sup>1-21)</sup> Martonik	1980	Sieverts	1873	試料60g、0.01~0.16%O、0.09~0.65%S O、S及びO、S共存の影響
長 <sup>1-22)</sup> 竹部 井上	1981	Sampling	1873	真空溶解炉内で試料(Fe-Cr合金) を誘導溶解し脱室速度を測定 0.004~0.055%O
Fruehan <sup>1-23)</sup> Martonik	1981	Sieverts	1873	試料60g、0.088~0.93%S Fe-Cr、Fe-Ni-Cr合金
Byrne <sup>1-1)</sup> Belton	1983	同位体交換反応	1823 ~1923	高純度鉄及びFe-S合金 0.05~0.45%S
Glaws <sup>1-24)</sup> Fruehan	1985	Sieverts及び 同位体交換反応	1873	試料25g、0.045~0.45%S Fe-S及びFe-C-S合金
門口 <sup>1-25)</sup> 佐野 森	1985	Sampling	1853	試料310~410g、0.0034~0.065%O 0.0039~0.067%S、マグネシアるつぼ中 で試料を誘導溶解するつぼ底部より 窒素ガスを吹き込み溶解速度を測定
Rao <sup>1-26)</sup> Lee	1985	Levitation	1873 ~1973	試料0.7g、0.0012~0.0051%O 0.0001~0.5%S

Table 1.4 溶鉄の吸窒及び脱窒速度に関する研究 (1986~1993年)

測定者	発表年	測定方法	温度 (K)	実験条件など
高橋 <sup>1-27)</sup> 松田 佐野 森	1986	Sampling	1853	試料 350~390g, 0.004~0.066%O マグネシアるつぼ中で試料を誘導 溶解しるつぼ底部より Ar ガスを 吹き込み脱窒速度を測定
Glaws <sup>1-28)</sup> Fruehan	1986	同位体交換反応	1873	試料 25g, 0.05~0.5%S Fe-Cr(-S)(0~18%Cr)
Tsukihashi <sup>1-29)</sup> Fruehan	1987	同位体交換反応	1723	試料 30g, Fe-C <sub>sat</sub> . S, P, Pb, Sn, Bi, Te の影響
原島 <sup>1-30)</sup> 溝口 梶岡 坂倉	1987	Sampling	1873	試料 12kg, 0.0025~0.03%O 0.0005~0.07%S, 真空溶解炉内で 試料を誘導溶解し, 減圧下で Ar を 溶鉄表面に吹き付けて脱窒速度を測定
Ban-ya <sup>1-31)</sup> Ishii Iguchi Nagasaka	1988	Sampling	1873	試料 550g, 0.003~0.004%O 0.002~0.005%S, マグネシアるつぼ中 で試料を誘導溶解し Ar 気流中で 脱窒速度を測定, C, Cr の影響
Harada <sup>1-32)</sup> Janke	1989	Sampling	1873	試料 5kg, 0.0008~0.0332%O 0.0002~0.032%S, 真空溶解炉内で 試料を誘導溶解し, 0.15mb の減圧下で脱窒速度を測定
Katz <sup>1-33)</sup> King	1989	Sampling	1510~1596	試料 10kg, 0.001~0.07%O 0.002~0.021%S, プラズマアーク炉 を用いて, 吸収, 脱窒速度を測定
Kobayashi <sup>1-34)</sup> Tsukihashi Sano	1993	同位体交換反応	1823~1923	試料 30g, 0.0018%O, 0.0005<%S 試料を電気抵抗炉で溶解し, P <sub>N2</sub> 依存性, 温度依存性の測定
山本 <sup>1-35)</sup> 前田	1993	Sampling	1873	試料 100~150g, 0.0010%O, 0.0005%S 電子ビーム溶解炉で 10 <sup>-2</sup> ~ 10 <sup>-1</sup> Pa の 真空下で脱窒速度を測定, Cr の影響

4. ガス流中に液滴を浮遊させる (Levitation) もの<sup>1-13)1-14)1-16)1-18)1-26)</sup>

るつぼとの反応が避けられ高温での実験が可能だが、界面現象の把握が困難。

5. Sieverts 法によるもの<sup>1-6)1-11)1-21)1-23)1-24)</sup>

一定圧力下において体積変化、または一定体積下において圧力変化を測定するため、その増減により溶解と脱離速度の両方が同時に測定できる。

6. 同位体の交換反応を利用するもの<sup>1-1)1-24)1-28)1-29)1-34)</sup>

メタルがガスで飽和した平衡状態において測定できるので、液相中物質移動の影響を受けない。

以上の窒素-溶鉄間の反応速度に関する諸研究をまとめると以下の通りである。初期の研究においては、熔融純鉄中への窒素の溶解速度は、溶鉄境膜内における窒素原子の拡散によって律速されると考えて、境膜説を当てはめたものが多くみられる。<sup>1-2)-1-4)1-6)1-7)</sup> 測定結果は境膜説により説明できることが認められたが、酸素や硫黄などの表面活性元素の濃度の違いもあり、測定者によって見かけの物質移動係数はあまり一致していない。Fischer ら<sup>1-3)</sup>は溶鉄中の少量の酸素が窒素の溶解速度を下げることをいち早く明らかにし、その後多くの研究者によっても認められた。この理由として、酸素が表面活性成分であり、溶鉄表面に強く吸着して表面張力を低下させる事実から、酸素の吸着層が窒素の移行に対して抵抗になると考えモデル化による検討を行ったのは Pehlke ら<sup>1-6)</sup>に始まる。また、彼らは既往の研究者がいずれも界面反応を無視して拡散律速の立場をとっていたのに対し、界面化学反応

も律速過程になり得ることを明らかにした。しかし、低圧 Sieverts 法を用いた彼らの窒素溶解速度の実測値自身は、酸素濃度いかに関わらず窒素分圧の平方根 ( $\sqrt{P_{N_2}}$ ) に依存している。すなわち実験結果はメタル中窒素濃度に関して1次の速度式を満足しており、液相中物質移動が律速していることを示唆している。その後、長ら<sup>1-7)</sup>によって、硫黄の影響が調べられたが0.02~0.48%の全硫黄濃度において、同じく1次の速度式が満たされている。しかしながら、溶解速度と窒素分圧の関係を調べた彼らの実験結果において、溶解速度は純鉄では $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するが、硫黄や酸素が増すにつれ $P_{N_2}$ に比例するようになる。このことは、表面活性成分が存在することにより、律速過程が液相中物質移動から化学反応律速に変化することを示唆している。しかしながら、化学反応律速であるならば溶解速度は2次反応式に従うべきであるが、測定結果を1次反応式及び2次反応式にしたがってそれぞれプロットしてもどちらが正しいか必ずしも判然とせず、化学反応律速になるとは結論できなかった。

一方脱窒反応速度は1969~1976年にかけて窒素を含む溶鉄表面に、不活性ガスであるアルゴンを吹き付ける方法による測定が数多く行われた。<sup>1-10)1-14)1-15)1-18)</sup> これらの測定結果は全てメタル中窒素濃度に対して2次の反応速度式に従っており、それぞれの測定条件において化学反応律速であったと結論されている。また、表面活性成分である酸素や硫黄は、吸窒の場合と同じく脱窒速度を低下させることが示された。その後長ら<sup>1-20)</sup>は減圧下で脱窒速度の測定を行い、脱窒速度は界面反応速度によってほぼ支配されるが、以前の研究との速度定数の絶対値の違いから液相及び気相における物質移動、及び界面反応の3

過程の混合律速の立場で考察し、酸素濃度の低下に伴い液相中物質移動が影響を及ぼすことを示した。

以上の比較的初期の吸窒及び脱窒速度に関する研究結果から、吸窒速度は一次反応式に従うので物質移動律速、脱窒速度は二次反応式に従うため界面反応律速という考え方が一般的になった。これに対して、Fruehanら<sup>1-21)</sup>はそれまでに行われたサンプリング法では速度が一次反応式に従うのか、二次反応式に従うのか判断するのに十分な精度がないと考え、定積Sieverts法によって窒素の溶解速度を測定した。その結果、酸素及び硫黄が0.015%以下では液相中物質移動律速、それ以上では化学反応律速になるとし、化学反応が律速する条件では溶解反応も2次反応速度式に従うことを示した。そして、溶解反応も脱離反応も2次反応速度式に従い、その速度定数の比がおよそ平衡定数に等しくなることを示した。その後、Byrneら<sup>1-1)</sup>が初めて同位体交換反応を用いて、純鉄及びFe-S合金に対する窒素の溶解反応速度の測定を行った。引き続いてGlawsら<sup>1-24)</sup>によってFe-S、Fe-C-S合金に対する測定が行われ、月橋ら<sup>1-29)</sup>によってFe-C<sub>satd.</sub>合金におけるS、P、Pb、Sn、Bi、Teの影響が調べられた。その結果、S、P、Pb、Bi、Teは反応速度を小さくし、Sn、Cはあまり影響しないことが示され、また表面活性元素(S、P、Pb、Te)が高濃度になると速度定数が一定値をとり、ゼロにはならない現象(residual rate phenomenon)が認められた。

近年の測定においては表面活性元素濃度の低下に伴い、これまで無視できるとされてきた気相側の物質移動の影響の見かけの反応速度定数への寄与が考えられるようになり、液相及び気相における物質移動、及び界面反応の3過程をすべて考慮に入れた混合律速モデルを用いて

測定データを整理し、それぞれの寄与の割合を parameter fitting により求める方法が数多く行われるようになった。これを受けて、その後はガス吹き込みによる反応速度の測定<sup>1-25)1-27)</sup>、ガス側の物質移動を強化した減圧下における測定<sup>1-30)1-32)1-35)</sup>など、気相中の物質移動の影響を低減させた測定もいくつか行われた。また、Ban-ya ら<sup>1-31)</sup>は以前の測定と類似した実験装置を用いて再び脱窒速度の測定を行い、見かけの反応速度定数の5~30%は、ガス側の物質移動が寄与していることを示した。また、近年の減圧下での測定<sup>1-30)1-32)1-35)</sup>では低O、S濃度側で、以前考えられていたよりもかなり速度定数が大きいことが示されている。以上これまでに測定された反応速度定数 $k(\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ のO、S依存性をそれぞれFigure 1.1、Figure 1.2<sup>1-36)</sup>に示す。

反応速度に及ぼす合金元素(表面活性元素を除く)の影響についてもいくつかの研究が行われてきた。長ら<sup>1-7)</sup>は吸窒速度の測定においてC、Cr、Mnはほとんど影響を与えずSiは2%まで見かけの物質移動係数を大きくし、2%以上で一定となるとした。その後Fe-O系では、Cr、Vが2%以下で大きくし、Niはほとんど影響しない、またFe-S系ではMn、C、Siはほとんど影響がないことを示した。<sup>1-9)</sup> ほぼ同時期に脱窒速度に及ぼす影響もいくつか報告されている。成田ら<sup>1-15)</sup>はC濃度の増加に伴って脱窒速度が大きくなることを示し、炭素が窒素の活量をあげることに主因すると結論した。また萬谷ら<sup>1-17)</sup>はSi、C、Cr、Niの影響を調べ、C、Si、Niにより脱窒速度が大きくなり、Crにより小さくなることを示した。この結果より溶鉄中窒素の活量を増加させる元素は脱窒反応速度を大きくし、活量を減少させる元素は小さくするとし、特に少量の添加で脱窒速度定数が著しく大きくなったC、Siに

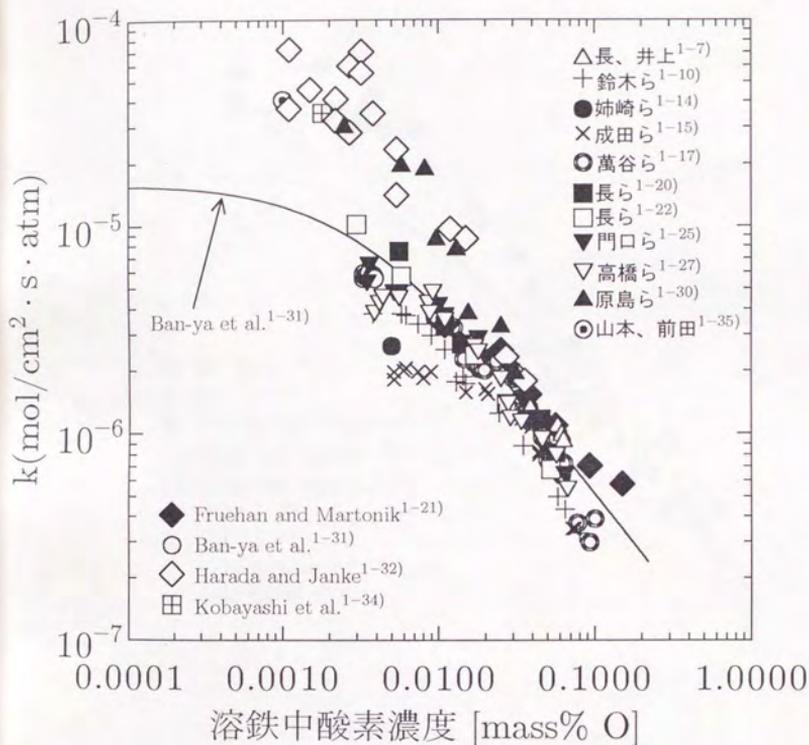


Figure 1.1 溶鉄表面上での窒素の解離反応速度定数の酸素濃度依存性

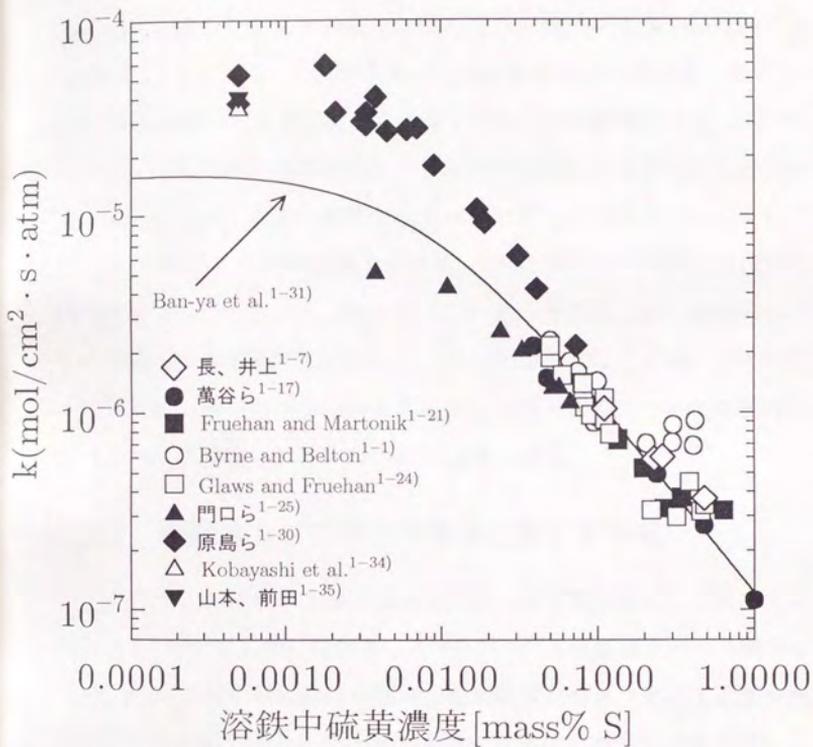


Figure 1.2 溶鉄表面上での窒素の解離反応速度定数の硫黄濃度依存性

関しては、これらが脱酸剤としてはたらく溶鉄中の酸素濃度を低減させたためと考察している。その後、長ら<sup>1-20)</sup>は、減圧下においてFe-Mn、Fe-Cu合金の脱窒速度を測定した。そして窒素の活量に及ぼす合金元素の影響を考慮に入れて解析を行った結果、速度定数が小さくなる傾向は合致したが、その程度に関しては実験結果を適切に説明できなかったとしている。それに引き続きFe-Cr合金の脱窒速度も測定し、<sup>1-22)</sup> 解析に用いた窒素の活量に及ぼす合金元素の影響を考慮に入れたモデルでは反応速度定数は溶鉄中窒素の活量係数の2乗( $f_N^2$ )に比例することになるが、実際の測定ではそれほど著しくは低下しないとしている。その後も、同位体交換反応を用いてGlawsら<sup>1-28)</sup>はCrが溶解反応速度を大きくすること、Ban-yaら<sup>1-31)</sup>による脱窒速度の測定によりCは脱離反応速度定数を大きくし、Crは小さくすること等、いくつかの測定が行われているが、いまだに合金元素の影響について系統的及び定量的には整理されていないのが実状である。

### 1.2.2 製鋼スラグの窒素溶解度に関する研究

ガス-スラグ間における窒素の反応速度に関する研究はこれまで全く行われていない。しかしながら、スラグ処理による脱窒プロセス開発のため、溶鉄-スラグ間における窒素分配比の測定やスラグによる脱窒処理実験が行われてきた。またその実用のためには窒素吸収能の高いスラグが必要であり、その探索のためにこれまでいくつかの系で気相中の窒素分圧及び酸素分圧を制御して、ガス-スラグを平衡させることによる窒素溶解度の測定が行われてきた。主なものをTable 1.5-1.6に示す。

Table 1.5 窒素溶解度の測定されているスラグ系及び組成 (その1)

測定者	系	スラグ組成
下尾ら <sup>1-37)1-38)1-39)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 43~56 mass%SiO <sub>2</sub> = 0~70 mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 15~40
Morozov et al. <sup>1-40)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 56 mass%SiO <sub>2</sub> = 10 mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 50~56
Davies and Meherali <sup>1-41)</sup>	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-MgO	mass%SiO <sub>2</sub> = 24.7~37.9 mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 12.0~12.5 mass%CaO = 32.55~55.1
Choh et al. <sup>1-42)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 50
Dancy and Janssen <sup>1-43)</sup>	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	mass%SiO <sub>2</sub> = 0~50 mass%CaO = 30~55
Schwerdtfeger et al. <sup>1-44)1-45)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 50~60 mass%SiO <sub>2</sub> = 40 mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 12
月橋ら <sup>1-46)</sup>	SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0.38~0.57
Ito and Fruehan <sup>1-47)</sup>	SiO <sub>2</sub> -CaO SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	mass%SiO <sub>2</sub> = 48~60 mass%SiO <sub>2</sub> = 40~50 mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 15~30
Martinez and Sano <sup>1-48)1-49)1-50)</sup>	CaO-CaF <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> -CaO SiO <sub>2</sub> -CaO-MgO SiO <sub>2</sub> -BaO-MgO SiO <sub>2</sub> -CaO-CaF <sub>2</sub>	mass%CaO = 4~20 X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0.42~0.65 X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0.33~0.57 (X <sub>CaO</sub> /X <sub>MgO</sub> = 1) X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0.38~0.59 (X <sub>CaO</sub> /X <sub>MgO</sub> = 1) X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0.03~0.46 X <sub>CaF<sub>2</sub></sub> = 0.23~0.52

Table 1.6 窒素溶解度の測定されているスラグ系及び組成 (その2)

測定者	系	スラグ組成
Tsukihashi and Fruehan <sup>1-51)1-52)</sup>	Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	X <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> =0.95~1.02
Ozturk and Fruehan <sup>1-53)</sup>	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.049~0.51
Min and Fruehan <sup>1-54)</sup>	BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =14.60~55.22 mass%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =26.34~77.81
Sasagawa et al. <sup>1-55)</sup>	BaO-TiO <sub>2</sub>	mass%TiO <sub>2</sub> =50
Wakasugi et al. <sup>1-56)</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> =0~0.85 X <sub>CaO</sub> =0.5~0.85
Tomioka and Suito <sup>1-57)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	X <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> =0.3~0.54
Inoue et al. <sup>1-58)</sup>	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%CaO=38.4~57.1
Nomura et al. <sup>1-59)</sup>	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> CaO-BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	mass%TiO <sub>2</sub> =3.6~18.6 (mass%CaO/mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1) mass%TiO <sub>2</sub> =7.7~8.1 (CaO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1
Tomioka and Suito <sup>1-60)</sup>	CaO-SiO <sub>2</sub> CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> =0.41~0.48 X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> +0.5X <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> =0.2~0.5
Tanabe and Suito <sup>1-61)</sup>	CaO-TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>1.5</sub>	X <sub>CaO</sub> =0.25~0.38
Kozono and Suito <sup>1-62)</sup>	BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20~23 mass%SiO <sub>2</sub> =20, mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20~38
Inoue and Suito	CaO-SiO <sub>2</sub>	mass%CaO=55.3~57.7
Tamura and Suito <sup>1-64)</sup>	CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Tomioka and Suito <sup>1-65)</sup>	BaO-TiO <sub>x</sub>	X <sub>BaO</sub> =0.2~0.42
Cho and Suito <sup>1-66)</sup>	CaO-TiO <sub>x</sub> CaO-TiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%CaO=26.3~27.6
Tomioka and Suito <sup>1-67)</sup>	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>x</sub> BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>x</sub>	X <sub>TiO<sub>x</sub></sub> +0.5X <sub>AlO<sub>1.5</sub></sub> =0.2~0.7 X <sub>TiO<sub>x</sub></sub> +0.5X <sub>AlO<sub>1.5</sub></sub> =0.22~0.8

### 1.3 本研究の目的

前節で述べたように、高温の溶鉄と窒素の間の界面化学反応は、必ずしもきわめて速いとして無視することが正しくなくむしろ律速過程であり得ることが明らかになってきたが、多くの測定に採用されたサンプリング法などの測定では気液各相における物質移動及び界面化学反応の総括の速度が測定されるため、最終的には全影響を考慮に入れた混合律速モデルなどで整理し、物質移動速度及び界面化学反応速度が決められている。しかしながら一般に気液各相における物質移動は実験条件によってその影響が異なるため、定量的に取り扱うのは困難であり測定結果における物質移動速度及び界面化学反応速度のそれぞれの寄与の割合は測定者によって異なってくる。その一方で、界面化学反応速度自身は実験の規模、条件などによって影響を受けず、どの測定においても普遍的である。そのため界面化学反応速度の絶対値を正確に知ることが、物質移動を含めた窒素の溶解及び脱離反応速度を見積もるためにも重要である。

そこで本研究では、原理的に液相中物質移動の影響を受けないため、真の界面化学反応速度を測定するのに適している同位体交換反応法により、溶鉄中への窒素の溶解反応速度(溶鉄が導入窒素ガスで飽和した条件下での窒素の溶鉄表面上での吸着、解離反応速度)を測定する。特に同位体交換反応法を用いれば、これまで十分に知られていない合金元素の影響に関しては、液相中物質移動に及ぼす合金元素の影響を考慮することなく、界面化学反応速度に及ぼす影響のみが直接測定できる利点がある。そこで鉄よりも窒素との親和力の強い元素であるTi、Zr、V、Crの界面化学反応速度自身に及ぼす影響を調べる。また表面活性

元素であるO、S等は溶鉄中に少量含有されているだけで著しく反応速度を減少させるが、その減少させる効果の大きさについては測定者によってばらついている。特に酸素については低濃度側で測定者によるずれが大きく、同位体交換反応を用いた測定もなされていない。またSe、Teは酸素よりもさらに強い表面活性元素であり、反応速度に及ぼす影響も大きいと考えられるが、Sieverts法を用いたMowersら<sup>1-11)</sup>及び炭素飽和溶鉄に対して同位体交換反応法により測定したTsukihashiら<sup>1-20)</sup>の結果に限られ、十分に知られていない。したがって本研究では表面活性元素であるO、Se、Teの影響についても調べる。また、これら測定した速度定数の表面活性元素濃度依存性から窒素-溶鉄間の界面化学反応における素過程(吸着、解離など)のうちどの段階が律速過程であるかについても考察する。

また、近年種々のスラグの窒素吸収能が測定され、スラグを用いた脱窒に関する研究が行われている。しかし実際の製鋼プロセスに適用する場合、ガス-スラグ間における窒素の反応速度に関する情報も重要となるが、全く知られていない。そこで本研究では、スラグ-ガス間における窒素の挙動を把握するためCaO系酸化物融体CaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-CaF<sub>2</sub>中への窒素の溶解反応速度を同位体交換反応法により測定する。そしてガス-メタル、ガス-スラグ間での窒素の反応速度を知ることにより、効率的に脱窒を行い、脱窒処理後の吸窒を防ぐための基礎を与えることを目的とする。

文献

- 1-1) M.Byrne and G.R.Belton: Metall.Trans.B, 14B(1983), pp.441-449.
- 1-2) L.von Bogdandy, G.Schmolke and I.N.Stranski: Z.Elektrochem., 63(1959), p.758.
- 1-3) W.A.Fischer and A.Hoffmann: Arch.Eisenhüttenwes., 31(1960), p.215.
- 1-4) H.Schenck, M.G.Frohberg and H.Heinemann: Arch. Eisenhüttenwes., 33(1962), pp.593-600.
- 1-5) P.Kozakevitch and G.Urbain: Mem.Sci.Rev.Met., 60(1963), pp.143-156.
- 1-6) R.D.Pehlke and J.F.Elliott: Trans.Met.Soc.AIME, 227(1963), pp.844-855.
- 1-7) 長隆郎、井上道雄: 鉄と鋼、53(1967), pp.1393-1406.
- 1-8) 長隆郎、井上道雄: 鉄と鋼、54(1968), pp.19-34.
- 1-9) 長隆郎、岡村正義、井上道雄: 鉄と鋼、55(1969), pp.1176-1182.
- 1-10) 鈴木鼎、森一美、伊藤洋平: 鉄と鋼、55(1969), pp.877-886.
- 1-11) R.G.Mowers and R.D.Pehlke: Metall.Trans., 1(1970), pp.51-56.
- 1-12) T.Choh, M.Kurata and M.Inouye: Proceedings ICSTIS, (1971), p.548.
- 1-13) V.I.Yavoiskii, A.G.Sryazhin, C.M.Chursin and A.F.Vishkarev: 第3回日ソ製鋼物理化学シンポジウム提出資料(昭46.9)
- 1-14) 姉崎正治、清水高治、盛利貞: 鉄と鋼、57(1971), pp.1109-1122.
- 1-15) 成田貴一、小山伸二、牧野武久、岡村正義: 鉄と鋼、57(1971),

- pp. 2207-2218.
- 1-16) R.M.Visokey, G.P.Bernsmann and A.McLean: Metall.Trans.,  
3(1972), pp.1163-1167.
- 1-17) 萬谷志郎、篠原忠広、戸崎秀男、不破祐: 鉄と鋼、60(1974),  
pp.1443-1453.
- 1-18) 天野和男、伊藤公允、坂尾弘: 鉄と鋼、62(1976), pp.1179-1188.
- 1-19) Y.Nakamura and M.Kuwabara: Trans.ISIJ, 16(1976), pp.122-  
123.
- 1-20) 長隆郎、森谷徹、井上道雄: 鉄と鋼、64(1978), pp.701-710.
- 1-21) R.J.Fruehan and L.J.Martonik: Metall.Trans.B, 11B(1980),  
pp.615-621.
- 1-22) 長隆郎、竹部隆、井上道雄: 鉄と鋼、67(1981), pp.2665-2674.
- 1-23) R.J.Fruehan and L.J.Martonik: Metall.Trans.B, 12B(1981),  
pp.379-384.
- 1-24) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall.Trans.B, 16B(1985),  
pp.551-559.
- 1-25) 門口維人、佐野正道、森一美: 鉄と鋼、71(1985), pp.70-77.
- 1-26) Y.K.Rao and H.G.Lee: Ironmaking and Steelmaking, 12(1985),  
pp.209-232.
- 1-27) 高橋正光、松田廣、佐野正道、森一美: 鉄と鋼、72(1986),  
pp.419-425.
- 1-28) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall.Trans.B, 17B(1986),  
pp.317-322.
- 1-29) F.Tsukihashi and R.J.Fruehan: Trans.ISIJ, 27(1987),

- pp.858-865.
- 1-30) 原島和海、溝口庄三、梶岡博幸、坂倉勝利: 鉄と鋼、**73**(1987), pp.1559-1566.
- 1-31) S.Ban-ya, F.Ishii, Y.Iguchi and T.Nagasaka: Metall.Trans.B, **19B**(1988), pp.233-242.
- 1-32) T.Harada and D.Janke: Steel Research, **60**(1989), pp.337-342.
- 1-33) J.D.Katz and T.B.King: Metall.Trans.B, **20B**(1989), pp.175-185.
- 1-34) A.Kobayashi, F.Tsukihashi and N.Sano: ISIJ Int., **33**(1993), pp.1131-1135.
- 1-35) 山本研一、前田正史: CAMP-ISIJ, **6**(1993), p.1037.
- 1-36) 長坂徹也: 私信
- 1-37) 下尾聰夫、木村弘、河合正雄: 日本金属学会誌、**35**(1971), pp.417-422.
- 1-38) 下尾聰夫、木村弘、河合正雄: 日本金属学会誌、**36**(1972), pp.723-727.
- 1-39) 下尾聰夫、木村弘、河合正雄: 日本金属学会誌、**35**(1971), pp.1103-1108.
- 1-40) A.N.Morozov, A.G.Ponomarenko and Yu.E.Kozlov: The Third Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1971), Moscow, pp.81-85.
- 1-41) M.W.Davies and S.G.Meherali: Metall.Trans., **2**(1971), pp.2729-2733.
- 1-42) T.Choh, Y.Hanaki, T.Kato and M.Inouye: Trans.ISIJ, **13**(1973),

- pp.218-225.
- 1-43) E.A.Dancy and D.Janssen: *Can.Metall.Q.*, **15**(1976), pp.103-110.
- 1-44) K.Schwerdtfeger and H.G.Schubert: *Metall.Trans.B*, **8B**(1977), pp.535-540.
- 1-45) K.Schwerdtfeger, W.Fix and H.G.Schubert: *Ironmaking and Steelmaking*, **5**(1978), pp.67-71.
- 1-46) 月橋文孝、松本文明、兵藤達哉、行延雅也、佐野信雄: *鉄と鋼*, **71**(1985)、pp.823-830.
- 1-47) K.Ito and R.J.Fruehan: *Metall.Trans.B*, **19B**(1988), pp.419-425.
- 1-48) E.Martinez and N.Sano: *Steel Research*, **58**(1987), pp.485-490.
- 1-49) E.Martinez and N.Sano: *Metall.Trans.B*, **21B**(1990), pp.97-103.
- 1-50) E.Martinez and N.Sano: *Metall.Trans.B*, **21B**(1990), pp.105-109.
- 1-51) F.Tsukihashi and R.J.Fruehan: *Metall.Trans.B*, **17B**(1986), pp.535-540.
- 1-52) F.Tsukihashi and R.J.Fruehan: *Metall.Trans.B*, **17B**(1986), pp.541-545.
- 1-53) B.Ozturk and R.J.Fruehan: *Ironmaking and Steelmaking*, **15**(1988), pp.305-310.
- 1-54) D.J.Min and R.J.Fruehan: *Metall.Trans.B*, **21B**(1990), pp.1025-1032.
- 1-55) M.Sasagawa, B.Ozturk and R.J.Fruehan: *Iron and Steelmaker*,

- December, (1990), pp.51-57.
- 1-56) T.Wakasugi, F.Tsukihashi, and N.Sano: J.Am.Ceram.Soc.,  
74(1991), pp.1650-1653.
- 1-57) K.Tomioka and H.Suito: ISIJ International, 31(1991), pp.1316-  
1321.
- 1-58) R.Inoue, H.Inoue and H.Suito: ISIJ International, 31(1991),  
pp.1389-1395.
- 1-59) K.Nomura, B.Ozturk, and R.J.Fruehan: Metall.Trans.B,  
22B(1991), pp.783-790.
- 1-60) K.Tomioka and H.Suito: Steel Research, 63(1992), pp.1-6.
- 1-61) J.Tanabe and H.Suito: Steel Research, 63(1992), pp.515-520.
- 1-62) T.Kozono and H.Suito: Ironmaking and Steelmaking, 19(1992),  
pp.145-151.
- 1-63) R.Inoue and H.Suito: Metall.Trans.B, 23B(1992), pp.613-621.
- 1-64) F.Tamura and H.Suito: Metall.Trans.B, 24B(1993), pp.121-  
130.
- 1-65) K.Tomioka and H.Suito: Metall.Trans.B, 24B(1993), pp.131-  
138.
- 1-66) S.W.Cho and H.Suito: Metall.Trans.B, 25B(1994), pp.5-13.
- 1-67) K.Tomioka and H.Suito: Iron and Steelmaker, March, (1994),  
pp.83-89.

Faint, illegible text visible on the left page of the notebook.

The right page of the notebook is blank, showing only the light blue paper texture and some very faint, illegible ghosting of text from the reverse side.

## 第 2 章

### 実験方法

#### 2.1 実験の概要

本実験では、溶融純鉄中への窒素の溶解反応速度を同位体の交換反応を利用して測定し、合金元素の影響として鉄よりも窒素との親和力の強い Ti、Zr、V、Cr、溶鉄中において表面活性元素である O、Se、Te の影響を調べた。また窒素分圧依存性を調べることにより、窒素自身の影響について調べた。同位体交換反応法ではメタルが窒素で飽和している状態で反応速度を測定することができ、原理的に液相中物質移動の影響を受けずに窒素のメタル表面上での吸着及び解離反応速度を直接測定することが可能である。そのため、化学反応速度自身に及ぼす合金元素の影響を知るのに特に有効である。測定を行った組成範囲、温度を Table 2.1 に示す。また同方法により、CaO 系酸化物融体中への窒素の溶解反応速度を測定した。測定を行った系、組成範囲、温度を Table 2.2 に示す。なお、40mass%CaO-60mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融体では、1873K において反応速度の窒素分圧依存性及び酸素分圧依存性についても測定した。

Table 2.1 測定を行った組成、温度 (ガス-熔融メタル実験)

添加元素	組成	温度 (K)
Ti	[mass%Ti]<0.08	1873~1973
Zr	[mass%Zr]<0.5	1923~2023
V	[mass%V]<10	1873~2023
Cr	[mass%Cr]<60	1873~2023
O	[mass%O]<0.025	1973
Se	[mass%Se]<0.05	1973
Te	[mass%Te]<0.01	1973
N	$0.1 < P_{N_2} < 0.9$	1873、1973

Table 2.2 測定を行った組成、温度 (ガス-酸化物融体実験)

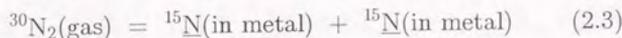
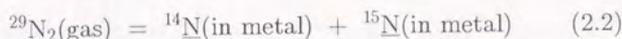
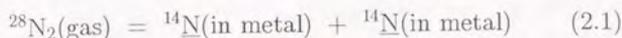
系	組成	温度 (K)
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )=45~60	1773~1973
CaO-SiO <sub>2</sub>	(mass%SiO <sub>2</sub> )=45~65	1773~1973
CaO-CaF <sub>2</sub>	(mass%CaF <sub>2</sub> )=70	1813

## 2.2 実験原理

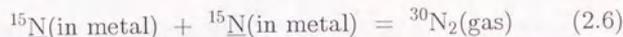
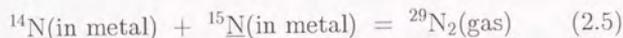
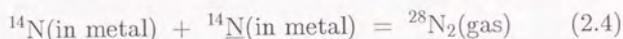
同位体交換反応を利用した熔融メタル(または酸化物融体)中への窒素の溶解反応速度の測定の特徴は、メタル(または酸化物融体)が窒素で飽和している(気相-液相間で窒素が平衡している)状態で反応速度を測定することができ、原理的に液相中物質移動の影響を受けずに窒素のメタル(または酸化物融体)表面上での吸着及び解離速度を測定できることである。すなわち一般に窒素ガスが熔融メタル中に溶解するまでは、[1]窒素分子がメタル表面まで拡散し(気相中物質移動)[2]メタル表面上で吸着、解離して(化学反応)[3]メタルバルク中に拡散していく(液相中物質移動)という3段階の反応機構が考えられるが、同位体交換反応を利用すれば[3]の段階を完全に除いた反応速度が測定できる。以下に同位体交換反応による反応速度の測定原理を、窒素ガスのメタル中への溶解の場合について説明する。

窒素原子の同位体には質量数が14と15の2種類があり、それぞれ $^{14}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}$ と表す。したがって、2原子分子である窒素ガスとしては質量数28、29、30の3種類があり、それぞれ $^{28}\text{N}_2$ 、 $^{29}\text{N}_2$ 、 $^{30}\text{N}_2$ と表す。本研究では、質量数の異なる2種類の窒素原子の物理的・化学的な振る舞いは全く同等とし、いわゆる同位体効果はないものとする。まず導入する窒素ガスの初期同位体組成を $^{28}\text{F}_i$ 、 $^{29}\text{F}_i$ 、 $^{30}\text{F}_i$ で表し、それぞれ0.982、0.007、0.011であるとする。この値は実際に実験に使用した $^{30}\text{N}_2$ を約1%に富化した窒素ガスを質量分析計で測定して得た同位体組成の一例である。窒素のメタル中への溶解反応は質量数28、29、30の3種類

の窒素ガスに対してそれぞれ(2.1)式、(2.2)式、(2.3)式で表される。



一方、脱離反応も同じく(2.4)式、(2.5)式、(2.6)式で表される3通りが考えられる。



今、導入窒素ガスを流し始めて十分に時間が経ち、メタルが導入ガスで飽和し気-液相間が平衡した状態を考える。このとき、メタル中の $^{14}\text{N}$ と $^{15}\text{N}$ の分率は(2.7)式、(2.8)式のように計算でき時間によらず一定となる。

$$^{14}\text{f} = ^{28}\text{F}_i + \frac{1}{2}^{29}\text{F}_i = 0.9855 \quad (2.7)$$

$$^{15}\text{f} = ^{30}\text{F}_i + \frac{1}{2}^{29}\text{F}_i = 0.0145 \quad (2.8)$$

今、ガスの流通が完全押し出し流れであり、メタルから脱離した窒素ガスが再溶解することがないとすれば、(2.1)式、(2.2)式、(2.3)式で表される溶解反応は、導入ガスの初期同位体組成、それぞれ $^{28}\text{F}_i$ 、 $^{29}\text{F}_i$ 、 $^{30}\text{F}_i$ の割合で起きる。一方、(2.4)式、(2.5)式、(2.6)式で表される脱離反応がおこる確率はメタル中の $^{14}\text{N}$ と $^{15}\text{N}$ の分率より(2.9)式、(2.10)式、(2.11)式のように計算できる。

$$^{28}\text{F}_{\text{eq}} = ^{14}\text{f}^2 = 0.97121 \quad (2.9)$$

$${}^{29}\text{F}_{\text{eq}} = 2^{14}\text{f}^{15}\text{f} = 0.02858 \quad (2.10)$$

$${}^{30}\text{F}_{\text{eq}} = {}^{15}\text{f}^2 = 0.00021 \quad (2.11)$$

今溶解速度と脱離速度は釣り合っているので、常に一定量の窒素が ${}^{28}\text{F}_i$ 、 ${}^{29}\text{F}_i$ 、 ${}^{30}\text{F}_i$ の割合で溶解し、同じ数の窒素が ${}^{28}\text{F}_{\text{eq}}$ 、 ${}^{29}\text{F}_{\text{eq}}$ 、 ${}^{30}\text{F}_{\text{eq}}$ で脱離することになる。脱離する窒素の組成は、溶解する窒素の組成に比べ ${}^{29}\text{N}_2$ の割合が大きく、その分 ${}^{28}\text{N}_2$ 、 ${}^{30}\text{N}_2$ の割合は減少している。排出ガスはメタルとの反応に関与して組成を変化させた窒素と、反応に関与しなかった窒素の混合ガスである。したがって、導入ガスと排出ガス間の組成変化量( ${}^{28}\text{N}_2$ 、 ${}^{30}\text{N}_2$ の減少量または ${}^{29}\text{N}_2$ の増加量)を調べることで、窒素のメタル中への溶解反応の大小を知ることができる。すなわち、溶解及び脱離反応速度が釣り合っており、見かけ上反応が止まっている平衡状態において、どの程度の速度で釣り合っているのかを同位体組成の変化を分析することにより知ることができる。本測定においては ${}^{28}\text{N}_2$ 、 ${}^{30}\text{N}_2$ の減少量、または ${}^{29}\text{N}_2$ の増加量のいずれに着目しても反応速度を知ることができるわけであるが、実際の反応速度定数の算出には ${}^{30}\text{N}_2$ の減少量を用いた。以下に ${}^{30}\text{N}_2$ の分率の変化に着目して収支式をたて、反応速度定数を求めるための式を導出する。一般に、窒素の溶解反応は(2.12)式で表され、溶解及び脱離反応速度式はそれぞれ(2.13)式、(2.14)式で与えられる。

$$\text{N}_2(\text{gas}) = 2\text{N}(\text{in metal}) \quad (2.12)$$

$$v = kP_{\text{N}_2} \quad (2.13)$$

$$v' = k_d[\text{mass}\% \text{N}]^2 \quad (2.14)$$

今、Figure 2.1に示すようなガス流通型反応容器で窒素分圧 $P_{\text{N}_2}$ 、温

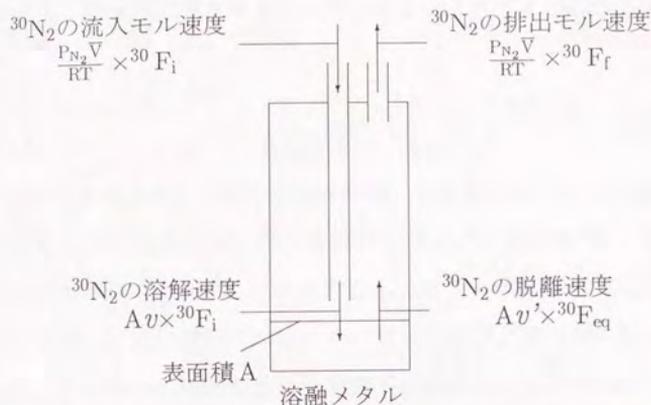


Figure 2.1 窒素分圧  $P_{\text{N}_2}$ 、温度  $T$  の気体を体積流量  $\bar{V}$  で流す場合  
 度  $T$  の気体を体積流量  $\bar{V}$  で流す場合、単位時間あたりに溶解反応によっ  
 て減少する  $^{30}\text{N}_2$  のモル数は、 $^{30}\text{N}_2$  の流入モル速度及び排出モル速度の  
 差となり、(2.15) 式で表される。

$$\frac{P_{\text{N}_2}\bar{V}}{RT} ({}^{30}\text{F}_i - {}^{30}\text{F}_f) \quad (2.15)$$

一方メタルの表面積を  $A$  とすると、単位時間あたりに表面での反応に  
 より減少する  $^{30}\text{N}_2$  のモル数は溶解速度  $v$ 、脱離速度  $v'$  を用い、(2.16)  
 式で表される。

$$A v {}^{30}\text{F}_i - A v' {}^{30}\text{F}_{\text{eq}} \quad (2.16)$$

(2.15) 式=(2.16) 式より  $^{30}\text{N}_2$  の収支式は (2.17) 式で与えられる。また、  
 平衡状態では  $v=v'$  であるので、(2.18) 式が成立する。

$$\frac{P_{\text{N}_2}\bar{V}}{RT} ({}^{30}\text{F}_i - {}^{30}\text{F}_f) = A v {}^{30}\text{F}_i - A v' {}^{30}\text{F}_{\text{eq}} \quad (2.17)$$

$$= Av(^{30}\text{F}_i - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}) \quad (2.18)$$

したがって、溶解の速度定数 $k$ は(2.13)式と(2.18)式より(2.19)式で表される。

$$k = \frac{\bar{V} \ ^{30}\text{F}_i - ^{30}\text{F}_f}{ART \ ^{30}\text{F}_i - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}} \quad (2.19)$$

(2.19)式より速度定数 $k$ はメタルの表面積、流量測定時のガスの温度、体積流量を定めた条件下で、導入窒素ガス中の $^{30}\text{N}_2$ の分率 $^{30}\text{F}_i$ 、排出窒素ガス中の $^{30}\text{N}_2$ の分率 $^{30}\text{F}_f$ を測定することにより求めることができる。ここで(2.19)式の導出においては、ガスの流通が完全押し出し流れであり、メタルから脱離した窒素ガスが再溶解することがなく、溶解反応は導入ガスの初期同位体組成、 $^{28}\text{F}_i$ 、 $^{29}\text{F}_i$ 、 $^{30}\text{F}_i$ の割合で起きることを仮定した。一方Byrneら<sup>2-1)</sup>は以下のように、速度定数の算出式を導出している。Figure 2.2のような閉鎖型反応容器を考え、時刻 $t=0$ に反応が始まったときの $t$ 秒後の $^{30}\text{N}_2$ の分率を定式化する。単位時間当たりに溶解する $^{30}\text{N}_2$ 及び脱離する $^{30}\text{N}_2$ のモル数を考えると、 $^{30}\text{N}_2$ の減少速度は(2.20)式で表され、 $v=v'$ では(2.21)式で表される。

$$-\frac{d\left(\frac{P_{\text{N}_2} V}{RT} ^{30}\text{F}\right)}{dt} = Av \ ^{30}\text{F} - Av' \ ^{30}\text{F}_{\text{eq}} \quad (2.20)$$

$$= Av(^{30}\text{F} - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}) \quad (2.21)$$

反応容器内完全混合を仮定して(2.21)式を $t=0(^{30}\text{F} = ^{30}\text{F}_i)$ から $t=t(^{30}\text{F} = ^{30}\text{F}_f)$ まで積分すると、次式を得る。

$$-\ln \frac{^{30}\text{F}_f - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}}{^{30}\text{F}_i - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}} = \frac{AvRT}{P_{\text{N}_2}(V/t)} \quad (2.22)$$

したがって、溶解の速度定数 $k$ は(2.13)式と(2.22)式より(2.23)式で

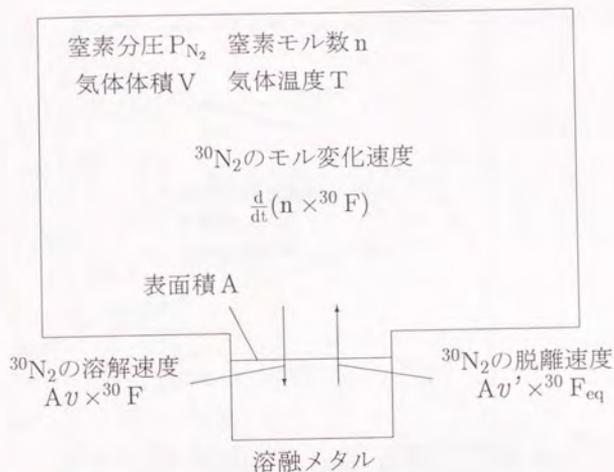


Figure 2.2 窒素分圧  $P_{N_2}$ 、温度  $T$  の気体を体積  $V$  の容器中に閉じこめた場合

表される。

$$k = -\frac{V/t}{ART} \ln \frac{{}^{30}F_f - {}^{30}F_{eq}}{{}^{30}F_i - {}^{30}F_{eq}} \quad (2.23)$$

ここで実際の実験では測定は流通型で行うので、(2.23) 式中の  $V/t$  項を体積流量  $\bar{V}$  で置き換え、(2.24) 式を得る。

$$k = -\frac{\bar{V}}{ART} \ln \frac{{}^{30}F_f - {}^{30}F_{eq}}{{}^{30}F_i - {}^{30}F_{eq}} \quad (2.24)$$

一定条件 ( $A=4\text{cm}^2$ 、 $\bar{V}=900\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $F_i=0.01$ 、 $F_{eq}=0.0003$ ) において、速度定数の算出に (2.19) 式、(2.24) 式をそれぞれ用いた場合に計算される速度定数と排出ガス中  ${}^{30}\text{N}_2$  の分率 ( ${}^{30}F_f$ ) の関係を Figure 2.3 に示す。また流通型において、溶解する窒素ガス中の  ${}^{30}\text{N}_2$  の割合を  $({}^{30}F_i + {}^{30}F_f)/2$  とすると、 ${}^{30}\text{N}_2$  の収支式及び速度定数の算出式はそれぞれ (2.25)

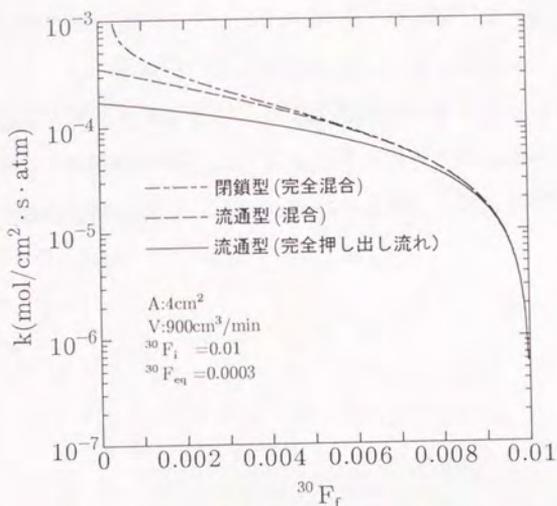


Figure 2.3 排出ガス中 $^{30}\text{N}_2$ の分率 ( $^{30}\text{F}_f$ ) と速度定数の関係

式、(2.26) 式となる。

$$\frac{P_{\text{N}_2} \bar{V}}{RT} ({}^{30}\text{F}_i - {}^{30}\text{F}_f) = A v \{ ({}^{30}\text{F}_i + {}^{30}\text{F}_f) / 2 - {}^{30}\text{F}_{\text{eq}} \} \quad (2.25)$$

$$k = \frac{\bar{V}}{A R T} \frac{{}^{30}\text{F}_i - {}^{30}\text{F}_f}{({}^{30}\text{F}_i + {}^{30}\text{F}_f) / 2 - {}^{30}\text{F}_{\text{eq}}} \quad (2.26)$$

Figure 2.3には(2.26)式より計算される速度定数も合わせて示した。Figure 2.3より流通型押し出し流れを仮定した場合((2.19)式)は導入ガスと排出ガスでの $^{30}\text{N}_2$ の分率の変化が大きい( $^{30}\text{F}_f$ が小さい)とき、得られる速度定数が閉鎖型に比べ小さくなる。また閉鎖型((2.24)式)で得られる速度定数は(2.26)式より計算される値とほぼ等しくなることがわかる。

Figure 2.3で示した条件とほぼ同一の条件で行った合金元素の影響を調べた実験において、測定値は完全押し出し流れを仮定した(2.19)

式を用いたとき約  $3 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-4} (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$  の範囲であった。このとき閉鎖型(完全混合)を仮定すると測定値は10~80%大きくなる。本研究では仮定により速度定数が大きくならないこと及び流量依存性の実測値から(2.19)式を採用し速度定数を求めたが、比較のために実験結果を示すTableには(2.24)式による計算値も示すことにした。

## 2.3 実験操作

### 2.3.1 実験装置及び試料

実験装置の概略図を Figure 2.4 に、鉄合金中への窒素の溶解反応速度の測定(メタル実験)、及びスラグ中への窒素の溶解反応速度の測定(スラグ実験)時の反応管内の断面図をそれぞれ Figure 2.5、Figure 2.6 に示す。

ガス 実験に使用したガスは、窒素、水素、アルゴン及び冷却用のヘリウム の4種である。水素はメタル中の酸素を除去するため、またアルゴンは気相中物質移動を強化する目的で窒素に混合して用いた。窒素は純度 99.9999% の窒素 120l に対し<sup>30</sup>N<sub>2</sub>が 99% の窒素を 1.5l の割合で混合(高千穂商事社製)したものを用いた。純度 99.9% の通常のガスでは、ガス中の不純物酸素が測定に影響を及ぼす<sup>2-2)</sup>ので水素、アルゴンは純度 99.9999% のものを用いた。

ガスの流量測定 ガスの流量は窒素、水素、アルゴンそれぞれに対して小島製作所製のフロート式精密流量計を用いて測定した。流量計はあらかじめソーブメーターによって検定を行い、さらに実験時の室温を考慮して標準状態(0°C、1atm)での流量に換算した。従って本論文での流量の単位は標準状態換算流量で表し、(cm<sup>3</sup>/min STP)とした。

恒温槽 槽内の水を室温から 80°C の範囲で、一定温度に制御することができる。酸素濃度依存性を調べたメタル実験及びスラグ実験において、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の平衡により酸素分圧を制御するのに使用し

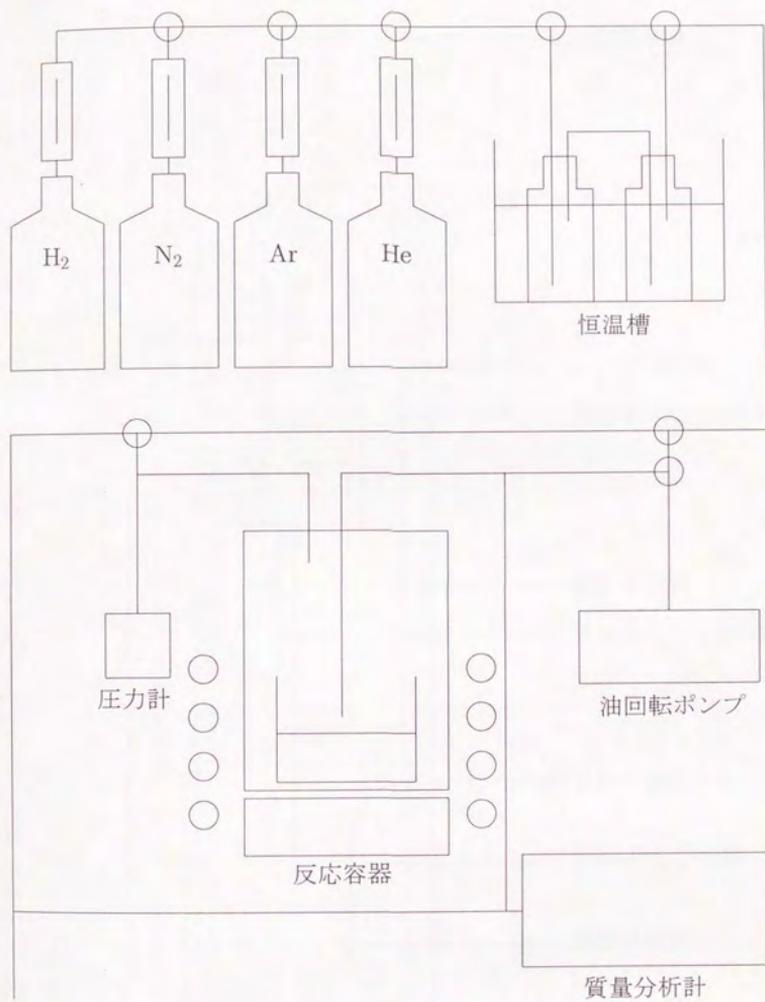


Figure 2.4 実験装置の概略図

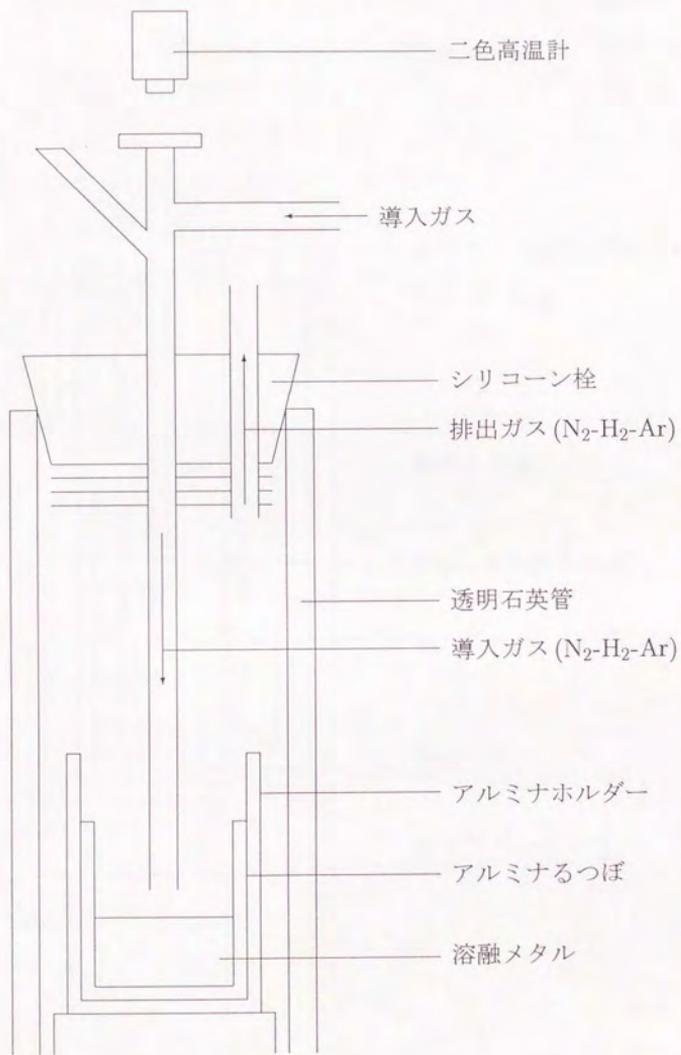


Figure 2.5 反応容器内断面図(メタル実験)

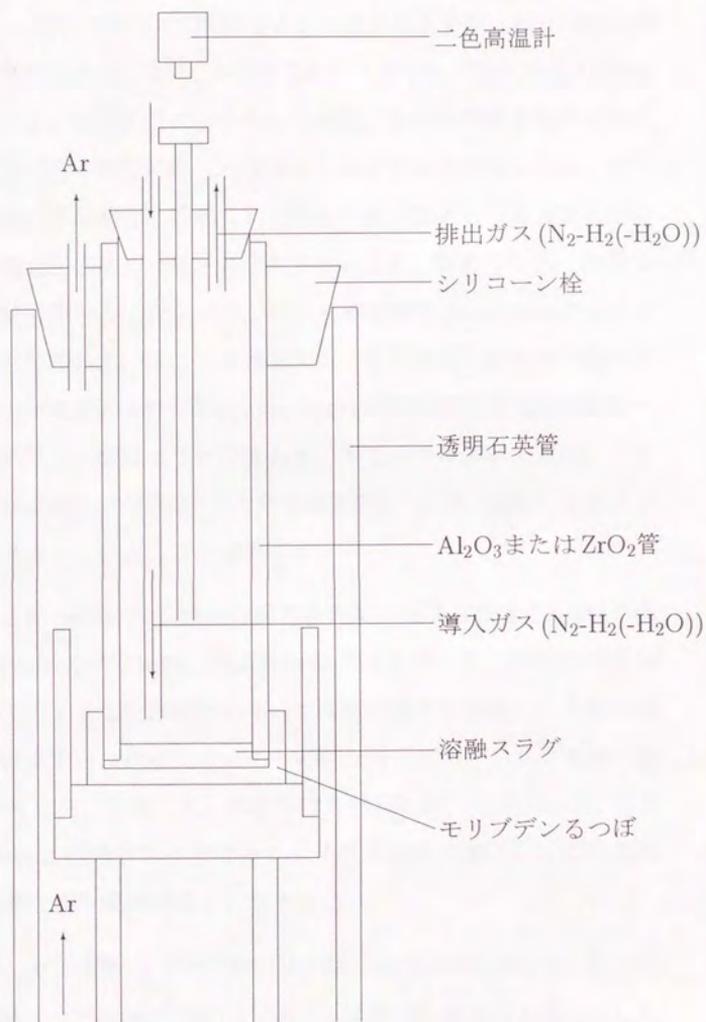


Figure 2.6 反応容器内断面図 (スラグ実験)

た。水で満たした恒温槽内を一定温度に制御し、その中に所定濃度(0~80%)に調節した硫酸を入れた瓶を2個直列に入れ、混合ガスを瓶内に通す。なお、水蒸気を飽和させるために1個目の瓶は、濃度の低い硫酸または水を入れており、瓶内を流れる混合ガスの水蒸気分圧を実際に欲しい分圧よりあげる役割をしている。そして正確に目的濃度に調節した2個目の瓶で脱水し、混合ガス中の水蒸気分圧を欲しい分圧に合わせる。また、質量分析計で水蒸気の増減を調べることにより、はじめの硫酸がSaturatorとしての役割を果たしていることを確認した。平衡水蒸気分圧の硫酸の温度および濃度依存性<sup>2-3)</sup>及び $H_2-H_2O$ の平衡定数<sup>2-4)</sup>は既存のデータを利用し、酸素分圧を計算した。またメタル実験の際は、メタル中酸素濃度の計算値<sup>2-5)</sup>と分析値を比較し、 $H_2-H_2O$ の平衡がほぼ実現されていることを確認した。

**炉及び反応管** 実験には日新技研株式会社製の高周波誘導溶解炉(型式NEH-20、出力20kW、周波数500kHz)を用いた。試料の温度は炉の上方より二色高温計を用いて直接熔融物を测温し、手動で出力を調節することによりメタル実験の場合 $\pm 3K$ 、スラグ実験の場合 $\pm 5K$ 以内に制御した。反応管は外径50mm、内径45mm、高さ約400mmの透明石英管であり、メタル実験の場合には直接試料の表面状態を観察することができる。

**ホルダー、るつぼ等** メタル実験では外径40mm、内径30mm、高さ65mmのアルミナ製のるつぼ(ニッカー社製CP-2)をホルダーとして使用し、この中に試料を入れるためのるつぼとして、外径27mm、内径22mm、高さ40mmの円筒型平底のアルミナ製のもの(同社

製)を使用した。なおるつぼの断面積は反応面積として速度定数の計算に用いるので、使用したるつぼの内径をノギスで正確に測定した。またメタルの表面にガスを吹き付けるための管及び排出するための管は外径10mm、内径6mm、長さ1000mmのアルミナ製のもの(同社製)を適当な長さに切って使用した。スラグ実験では、モリブデンるつぼ(外径30mm、内径26mm、高さ15または30mm)を用い、るつぼ内にアルミナ管またはジルコニア管(外径25mm、内径20mm、高さ200~300mm)を差し込んで、管内だけでガスが流通するようにした。ガスの吹き付け及び排出管は外径6mm、内径4mm、長さ1000mmのアルミナ管を適当な長さに切って使用した。

**純鉄試料** 純鉄試料は、昭和電工社製の超高純度電解鉄(アトミロンYL)を使用した。同社による不純物の分析値を Table 2.3に示す。

Table 2.3 高純度電解鉄中の不純物濃度 (mass%)

C	S	P	Si	Mn	Cu	Cl	N	O
0.0020	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0011	0.015	0.0002	0.016

**ガス分析** ガスの分析には日電アネルバ社製の四重極型質量分析計(分離型AGA-360)を用いた。本装置ではガス分析は以下のように行われる。試料ガスは分析管内のイオン源において、フィラメントから放射される電子によってイオン化された後、収束電極により収束加速し四重極組立部に送られる。四重極組立部では直流電圧とRF電圧によって決まる特定の質量数をもったイオンのみが通

過し、それ以外のイオンは四重極に衝突し電荷を失う。四重極組立部を通過したイオンは検出部においてさらに二次電子増倍管により電子に変換、 $10^3 \sim 10^6$ 増倍されエレクトロメーターで計測される。また付属の質量分析用ソフト(PGA-150)により、同時に8種類までの質量数の異なるガスの分析が可能であり、測定された電流値は5~6秒おきに1セットずつフロッピーディスクに記録される。実験前には空気を標準ガスとしてキャリブレーションを行い、常圧の試料ガスを外径0.350mm、内径0.250mm、長さ約1500mmのシリカ製のキャピラリーを通して分析管に導入した。本測定におけるガス中の窒素分子の同位体組成の分析の際は、上述のキャピラリーを導入ガス及び排出ガス経路内に差し込み質量数が28、29、30のガス種のイオン電流値を測定し、これらの大きさの比からそれぞれのガス種の分率を求めた。

**試料、試薬** メタル実験で合金元素として使用した主な試料を Table 2.4 に示す。なお CaO は試薬特級の炭酸カルシウムを約 1000°C で 24

Table 2.4 合金元素として使用した試料

試料、試薬	純度、濃度 (%)	製造会社
Ti	99.5	添川理化学
Zr	99.8	ニラコ
V	99.7	半井化学
Cr	99.2	(電解金属クロム)
Se	99.999	添川理化学
Te	99.99	添川理化学

時間焼成して、作製した。その他スラグ実験等で使用した試薬類

(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>など)は試薬特級のものをそのまま使用した。

### 2.3.2 実験手順

#### 鉄合金中への窒素の溶解反応速度の測定

**純鉄及び鉄合金試料のプリメルト** 本実験ではメタルは全てプリメルトを行って使用した。またV及びCrの影響を調べる際は、あらかじめプリメルト時に添加して合金を作製した。純鉄または所定組成になるよう秤量混合したFe-Cr(V)合金約30gをアルミナるつば、アルミナホルダーに入れて反応管内に挿入し、シリコーンゴム栓で密閉した後、反応管内、ガスの流通系内を油回転ポンプで排気する。その後、アルゴンを導入して系内を1atmに戻した後出口側コックを開く。アルゴンを止め、水素を流量約100(cm<sup>3</sup>/min STP)で流しながら試料を高周波誘導加熱により約1973Kまで昇温し、試料が完全に溶解した後降温しプリメルトを完了した。

**窒素の溶解反応速度の測定** プリメルトして得た試料を反応管内にセットし、ガス吹き付け管の先端の位置がメタル表面から約5mmになるよう管の高さを調節し、シリコーンゴム栓で密閉する。プリメルト時と同様に反応管内を油回転ポンプで排気したのち、アルゴンを導入し系内を1atmにしてから出口コックを開き、水素を導入しアルゴンを止める。水素流量を約100(cm<sup>3</sup>/min STP)に保ちながら所定温度(1873~2023K)まで昇温し溶解させる。水素気流中一定温度で1~3時間保持し、メタル中の酸素を十分に除去(酸素濃度依存性測定時には、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ar気流中で保持し、酸素を目的の濃度に調節)する。その後、<sup>28</sup>N<sub>2</sub>-1%<sup>30</sup>N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、Arを所定流

量で混合したガスを流し、メタル中窒素を気相と平衡させる。引き続き同じ混合ガスを全流量 $\bar{V}$ (200~1000cm<sup>3</sup>/min STP)で溶鉄表面に吹き付け、質量分析計により導入及び排出ガスの窒素分子の同位体組成を分析する。実験中は常に、炉の上方より二色高温計を用いて試料を直接測温した。なおTi、Zrの影響を調べる時には純鉄を熔融後、これらの金属を試料投下用の管から添加した。Se、Teの影響を調べる時には純鉄を熔融後、さらにメタルを同位体を含む窒素で飽和させ平衡状態で交換反応が一定でおきている時に、試料投下用の管からSe、Teを添加し排出ガスの同位体組成の変化を調べた。また酸素の影響を調べる際には、上記混合ガスを恒温槽中で303~343Kの一定温度に保持した0~80mass%硫酸中通し水蒸気分圧を制御し、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの平衡によりメタル中酸素濃度を変化させた。実験後の試料は、直ちに高周波の電源をおとした後、He気流中で急冷し、O、N、Se、Te濃度が冷却中に変化しないようにした。

#### スラグ中への窒素の溶解反応速度の測定

スラグ実験では反応速度がメタルに比べて小さいため窒素が直接メタルと接触する条件では、正確な測定ができない。そこでつぼとして用いるモリブデンの表面が直接ガスと接触しないように以下のようにして測定を行った。モリブデンつぼ内に断面積約3cm<sup>2</sup>のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、またはZrO<sub>2</sub>管を差し込み、反応管内をFigure 2.6に示すようにセットし、所定組成になるよう秤量混合したスラグ2~4gを添加する。モリブデンつぼの酸化を防ぐため反応管内には下方からArを流し、測定ガス流

通経路にも Ar を約  $80(\text{cm}^3/\text{min STP})$  で流した状態で、モリブデンるつぽを高周波誘導加熱し、その中でスラグを所定温度 ( $1773\sim 1973\text{K}$ ) で熔融させる。このとき一度吹き付けガス管のついたシリコーン栓を外し熔融状態を確認、均一にした後、吹き付けガス管の先端の位置をスラグ表面から約  $5\text{mm}$  になるよう管の高さを調節し、再びシリコーン栓をする。ガスの流通経路内が完全に Ar で置換されるまでしばらく待ったのち、 $^{28}\text{N}_2$ - $1\%$  $^{30}\text{N}_2$  及び  $\text{H}_2$  混合ガスを全流量  $30\sim 150(\text{cm}^3/\text{min STP})$  で導入し、るつぽ中に差し込んだ管内のみで流通させ、質量分析計により導入及び排出ガスの窒素分子の同位体組成を排出ガス組成が一定になるまで分析した。試料の温度は炉の上方より二色高温計を用いて直接測温した。酸素分圧を制御した実験ではメタル実験の時と同様、導入ガスを所定温度、濃度に調節した硫酸中に通し、炉内に導入した。

## 2.4 分析方法

### 2.4.1 メタル中酸素、窒素分析

酸素濃度の分析には、LECO 社製酸素窒素同時分析装置 (TC-436) を用いた。この酸素窒素同時分析装置は、電極炉中で通電加熱により試料を溶融し、試料中の酸素は二酸化炭素にして赤外吸収法により定量し、試料中の窒素は窒素ガスとして、熱伝導度法により定量するものである。標準試料として、酸素  $154 \pm 7\text{ppm}$ 、 $55 \pm 5\text{ppm}$ 、 $19 \pm 2\text{ppm}$ 、窒素  $447 \pm 12\text{ppm}$ 、 $59 \pm 4\text{ppm}$  の LECO 及び日本アナリスト社製酸素窒素分析用標準試料 (鉄) を用いて検定を行った。なお、低酸素濃度の分析に関しては特別な方法を用い、窒素分析とは別に行ったのでその手順を以下に示す。また、測定時の分析装置の各パラメータの設定は Table 2.5 に示す。

Table 2.5 低酸素分析時の条件

Analysis Constants	No.1(Channel 4)	No.2(Channel 3)
Purge time(sec.)	15	15
Outgas time(sec.)	80	30
Analysis delay(sec.)	45	45
Outgas pwr.low(W)	2500	4500
Outgas pwr.high(W)	2500	4500
Outgas ramp rate(units/sec.)	5	5
Analyze pwr.low(W)	2500	4000
Analyze pwr.high(W)	2500	4000
Analyze ramp rate(units/sec.)	150	150

1. 測定前に、約7時間程度Heを流す。
2. 二重るつばを使用し、粒状シリコンを約0.5g入れNo.1の条件で予備加熱する。
3. そのるつばに粒状のすず約0.5gを入れた後、試料約1gを炉上部より添加し、No.2の条件で分析を行う。

## 2.4.2 メタル中チタン分析

ジアンチピリルメタン吸光光度法 (JIS G 1223)

1. 試料約0.5gを秤り取り、ビーカー(300ml)に移し入れて時計皿で覆い、硫酸(1+9)30mlを加えて加熱分解し、放冷後100mlのメスフラスコに移して水で標線まで薄める。
2. 上で得た試料溶液から25mlずつを分取して2個の100mlのメスフラスコに移し入れる。一方のメスフラスコにしゅう酸アンモニウム溶液2mlを加えて振り混ぜ、塩酸(1+1)15ml及びジアンチピリルメタン溶液30mlを加えて水で標線まで薄める。他方のメスフラスコは、ジアンチピリルメタン溶液のみの添加を省いて同様に操作し、対照溶液とする。
3. 上で得た呈色溶液及び対照溶液を20分間放置し、その一部を光度計の吸収セル(20mm)にとり、対照溶液を対照として波長385nm付近の吸光度を測定する。この吸光度から別途作成した検量線によりチタン含有量を求める。

検量線の作成: 塩酸及び硫酸で溶解した標準チタン溶液より最終的に濃度が0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 $\mu\text{gTi/ml}$ になるように分取し、50ml

のメスフラスコに入れる。各々に塩酸(1+1)8ml、ジアンチピリルメタン溶液20mlを加えて、水で標線まで薄める。以下試料と同様の手順にしたがって操作し、得た吸光度とチタン量との関係を求めて検量線とした。得られた検量線より試料中のチタン濃度は次式によって計算できる。

$$[\text{mass\%Ti}] = \frac{\text{吸光度} \times 100 \times 100}{\text{試料重量}(\mu\text{g}) \times 25 \times 0.5485} \times 100 \quad (2.27)$$

### 2.4.3 メタル中クロム分析

過塩素酸酸化過マンガン酸カリウム滴定法(JIS G 1217-1981)

1. あらかじめ粉碎した試料約0.1gを精確に秤り取って、300mlのビーカーに入れ、過塩素酸40ml及び塩酸1~2mlを加えて加熱分解する。
2. 上で得た試料溶液を引き続き加熱し、過塩素酸の白煙が発生し始めたら加熱温度を約200°Cに保ち、約5分間加熱してクロムを重クロム酸に酸化する。
3. 少し冷却後、温水約30mlを加えて再び加熱し約一分間煮沸する。
4. 冷却後、水を加えて約150mlに薄める。
5. 上で得た溶液に0.1N硫酸第一鉄アンモニウム溶液を過剰に加え、重クロム酸を還元した後、過剰分を0.1N過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、溶液が微紅色を呈した点を終点とする。
6. 試料中のクロム濃度は次式より算出する。

$$[\text{mass}\% \text{Cr}] = \frac{(f_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} - f_{\text{Mn}} \cdot V_{\text{Mn}}) \times 0.1733}{\text{試料重量 (g)}} \quad (2.28)$$

ここで

$f_{\text{Fe}}$ : 0.1N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液ファクター

$f_{\text{Mn}}$ : 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液ファクター

$V_{\text{Fe}}$ : 0.1N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液使用量 (ml)

$V_{\text{Mn}}$ : 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液使用量 (ml)

を表す。

なお0.1N 過マンガン酸カリウム溶液は、しゅう酸ナトリウムを用いてファクターを求め、0.1N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液は0.1N 過マンガン酸カリウム溶液を用いてファクターを求めた。

#### 2.4.4 メタル中ジルコニウム、セレン、テルル分析

ジルコニウム、セレン、テルルの分析にはICP(高周波誘導プラズマ)発光分光分析装置を用いた。まず試料の重量  $w$ (g) を精確に秤りとった後、300ml ビーカーに入れ、王水 20ml を加えて加熱分解し、蒸発乾固する。(1+1) 塩酸 10ml を加え、加熱して再溶解する。十分に冷却した後、メスフラスコに移しそれに純水を加え正確に 100ml(または 250ml) とした溶液中のジルコニウム、セレン、テルル濃度を測定した。この溶液の測定値を  $a$ (ppm) とすれば、以下の式によってメタル中のジルコニウム、セレンまたはテルル濃度  $C$ (ppm) が求められる。

$$C = \frac{100(\text{または } 250) \cdot a}{w} (\text{ppm}) \quad (2.29)$$

検出波長として、それぞれもつとも感度のよいジルコニウム343.8(nm)、セレン196.0(nm)、テルル214.3(nm)を使用した。なお、標準溶液は金属ジルコニウム、セレンおよびテルルをそれぞれ精確にはかりとり上と同様に操作、水溶液とし、これらをさらに純水で薄めて0~50ppmに調製した。このとき(1+1)塩酸を加えて酸濃度を分析試料溶液と同じにした。また標準溶液中鉄濃度を変化させてIntensityを調べることにより、鉄の影響を正確に調べ、実際の分析試料溶液の測定値から鉄の影響を差し引いて分析値を求めた。

文献

- 2-1) M.Byrne and G.R.Belton: Metall.Trans.B, 14B(1983), pp.441-449.
- 2-2) A.Kobayashi, F.Tsukihashi and N.Sano: ISIJ Int., 33(1993), pp.1131-1135.
- 2-3) Chemical Engineers' Handbook, 4th, ed. by J.H.Perry, McGraw-Hill, London, (1963), Section3, pp.43-67.
- 2-4) I.Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, (1989), Part I, p.650.
- 2-5) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, (1988), pp.117-124.[Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY]



## 第 3 章

# 溶融純鉄中への窒素の溶解反応速度

### 3.1 緒言

溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす合金元素の影響を明らかにするためには、まず溶融純鉄に対する溶解反応速度定数の絶対値を正確に知る必要がある。そのためには微量含まれているだけで大きな影響を及ぼし、反応速度を著しく小さくする酸素及び硫黄含有量を極力低減した試料を用い測定を行わなければならない。しかしながら既往の研究では0.0050~0.1mass%の酸素を含有した溶鉄に対する測定が主であり、低酸素濃度における測定はKobayashiら<sup>3-1)</sup>によるもの及び近年の減圧下における脱窒速度の測定<sup>3-2)3-3)3-4)</sup>に限られている。

本章では高純度電解鉄を水素雰囲気下で十分に脱酸した試料を用いて、窒素の溶解反応速度の流量依存性、窒素分圧依存性、温度依存性を測定し、本実験における測定条件を定め近年の低酸素濃度におけるいくつかの測定値との比較を行った。

## 3.2 実験結果及び考察

### 3.2.1 同位体交換反応による測定

同位体交換反応による実際の測定例として純鉄に対して1923K、 $^{30}\text{F}_i = 0.01146$ 、 $^{30}\text{F}_{\text{eq}} = 0.00029$ 、 $A = 4.01\text{cm}^2$ の条件で測定を開始した場合をとりあげる。このときの排出窒素ガス中 $^{30}\text{N}_2$ の分率 $^{30}\text{F}_f$ の時間変化を同位体を含む窒素ガスを全流量 $\bar{V} = 120$ 、 $858(\text{cm}^3/\text{min STP})$ で反応容器内に流し始めたときを時間0分としてそれぞれFigure 3.1、Figure 3.2に示す。Figure 3.1、Figure 3.2より、窒素ガスが排出ガス中に含まれはじめた当初 $^{30}\text{F}_f$ は十分時間が経った後に示す一定値よりも若干高め値を示し、時間の経過とともに一定値に近づくことがわかる。このことは溶鉄が窒素と平衡する以前は溶解する窒素に較べて脱離する窒素が少なく、平衡に近づくにつれて脱離する窒素が増え平衡に到達して常に一定の窒素が脱離することを示す。すなわち $^{30}\text{F}_i > ^{30}\text{F}_{\text{eq}}$ なので窒素がメタルから脱離することにより $^{30}\text{F}_f$ の値は減少することに対応する。なお最初に $^{30}\text{F}_f$ が急激に上昇してみえるのは、質量数30の同位体を含む窒素ガスが排出ガス中に含まれはじめたことを示し、それ以前は $^{30}\text{F}_f$ の値が小さいためである。また流量 $\bar{V} = 120(\text{cm}^3/\text{min STP})$ の場合は、窒素ガスが排出側のガス分析位置まで到達するのに3~4分かかり、さらに一定値を示すまで約10分、流量 $858(\text{cm}^3/\text{min STP})$ の場合はそれぞれ約1分、5分であることがわかる。なお測定結果より得られる $^{30}\text{F}_f$ は流量120、 $858(\text{cm}^3/\text{min STP})$ に対してそれぞれ0.00454、0.00909であり、流量が増加すると分率の変化が小さくなることがわかるが、速度定数に換算するとそれぞれ $1.37 \times 10^{-5}$ 、 $3.38 \times 10^{-5}(\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$

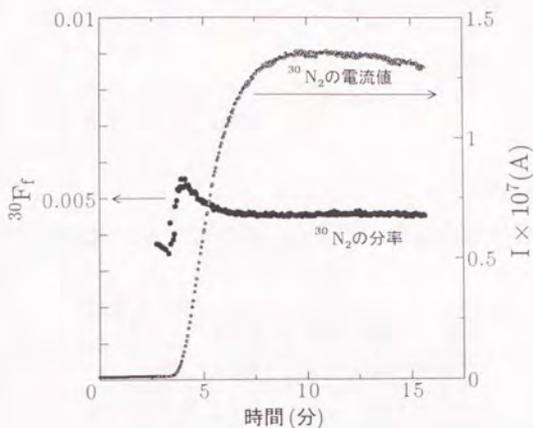


Figure 3.1 純鉄に対して $\bar{V}=120(\text{cm}^3/\text{min STP})$ で測定したときの測定開始時からの $^{30}\text{F}_f$ の時間変化 (測定条件:  $1923\text{K}$ 、 $^{30}\text{F}_i=0.01146$ 、 $^{30}\text{F}_{\text{eq}}=0.00029$ 、 $A=4.01\text{cm}^2$ )

であり流量  $120(\text{cm}^3/\text{min STP})$  では気相中のガスの拡散が反応速度に影響を及ぼし、速度定数が小さくなることがわかる。

### 3.2.2 窒素の溶解反応速度の流量依存性

1923、1973、2023Kにおいて測定した純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数 $k$ の流量依存性をFigure 3.3に示す。測定はTable 3.1に示すように水素流量を $500(\text{cm}^3/\text{min STP})$ 一定とし、窒素流量を変化させて行った。本測定では液相側の物質移動の影響は原理的に受けないが、気相中物質移動の影響については考慮の必要がある。すなわち、溶解の化学反応(窒素の溶鉄表面上での吸着、解離反応)のみの速度を測定するためには気相中の拡散が反応速度に寄与しないように十分な量のガスを金属の表面に供給し、同位体交換反応を流量に関わらず一定

Table 3.1 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の流量依存性  
(実験条件)

No.	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$
			(cm <sup>3</sup> /min STP)		
301	3.46	1923	500	200	700
302	3.46	1923	500	200	700
303	3.46	1923	500	300	800
304	3.46	1923	500	400	900
305	3.46	1923	500	500	1000
306	3.46	1973	500	100	600
307	3.46	1973	500	200	700
308	3.46	1973	500	300	800
309	3.46	1973	500	400	900
310	3.46	1973	500	500	1000
311	4.15	2023	500	200	700
312	4.15	2023	500	300	800
313	4.15	2023	500	400	900
314	4.15	2023	500	500	1000
315	4.15	2023	500	500	1000

Table 3.2 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の流量依存性  
(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
301	0.01079	0.00866	0.00022	$3.02 \times 10^{-5}$	$3.37 \times 10^{-5}$
302	0.01077	0.00874	0.00022	$2.89 \times 10^{-5}$	$3.21 \times 10^{-5}$
303	0.01102	0.00899	0.00022	$3.23 \times 10^{-5}$	$3.58 \times 10^{-5}$
304	0.01103	0.00918	0.00022	$3.30 \times 10^{-5}$	$3.62 \times 10^{-5}$
305	0.01118	0.00950	0.00022	$3.29 \times 10^{-5}$	$3.57 \times 10^{-5}$
306	0.01136	0.00853	0.00022	$3.27 \times 10^{-5}$	$3.77 \times 10^{-5}$
307	0.01119	0.00863	0.00022	$3.50 \times 10^{-5}$	$3.99 \times 10^{-5}$
308	0.01114	0.00871	0.00022	$3.82 \times 10^{-5}$	$4.33 \times 10^{-5}$
309	0.01114	0.00896	0.00022	$3.86 \times 10^{-5}$	$4.31 \times 10^{-5}$
310	0.01114	0.00924	0.00022	$3.73 \times 10^{-5}$	$4.10 \times 10^{-5}$
311	0.01091	0.00757	0.00022	$3.92 \times 10^{-5}$	$4.70 \times 10^{-5}$
312	0.01094	0.00790	0.00022	$4.06 \times 10^{-5}$	$4.77 \times 10^{-5}$
313	0.01097	0.00813	0.00022	$4.27 \times 10^{-5}$	$4.96 \times 10^{-5}$
314	0.01111	0.00857	0.00022	$4.18 \times 10^{-5}$	$4.76 \times 10^{-5}$
315	0.01025	0.00789	0.00022	$4.22 \times 10^{-5}$	$4.81 \times 10^{-5}$

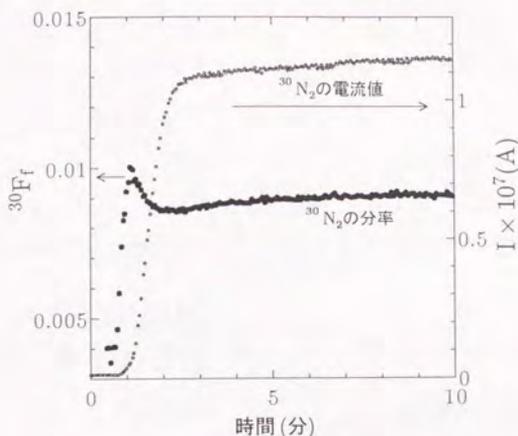


Figure 3.2 純鉄に対して $\bar{V}=858(\text{cm}^3/\text{min STP})$ で測定したときの測定開始時からの $^{30}\text{F}_1$ の時間変化(測定条件:  $1923\text{K}$ 、 $^{30}\text{F}_1=0.01146$ 、 $^{30}\text{F}_{\text{eq}}=0.00029$ 、 $A=4.01\text{cm}^2$ )

にする必要がある。Figure 3.3より全流量を $900(\text{cm}^3/\text{min STP})$ とすれば各温度における $k$ の値はほぼ一定となり、ガス流量に依存しなくなる。したがって以下の測定は速度定数がガス流量に依存しない範囲で行い、主に全流量を約 $900(\text{cm}^3/\text{min STP})$ とした。

### 3.2.3 窒素の溶解反応速度の窒素分圧依存性

$1873\text{K}$ 、水素分圧約 $0.2\text{atm}$ 一定としTable 3.3に示すように窒素及びアルゴンの流量比を変化させて行った、溶解反応速度定数の窒素分圧依存性をFigure 3.4に示す。Figure 3.4には水素分圧 $0.3\text{atm}$ 一定とし、本測定と同様の方法で電気抵抗炉を用いて測定を行ったKobayashiら<sup>3-1)</sup>の値を併せて示した。Kobayashiらは速度定数の算出に閉鎖型の式を用いて結果を整理しているが、ここでは本測定と同じ流通型(押

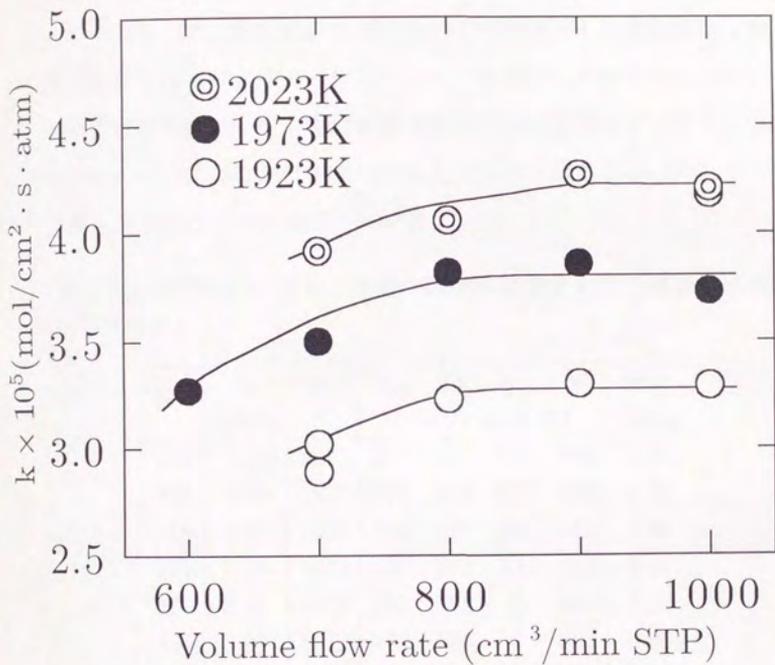


Figure 3.3 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の流量依存性

し出し流れ)の算出式で再計算したものを示した。Kobayashiらは測定に使用するガスの純度の違いによって速度定数が影響を受け、純度99.9%のガスを用いるとガス中不純物酸素によって反応速度が小さくなることを示した。Figure 3.4に示したKobayashiらの値は窒素及アルゴンは純度99.9999%、水素は純度99.9%のものを使用して測定したものであるため、全て純度99.9999%のガスを使用した本測定値に較べ若干小さくなったと考えられる。また、本測定結果及びKobayashiらの結果どちらにおいても速度定数は窒素分圧に依存せず一定であることがわかる。このことは窒素の溶解化学反応が窒素分圧に対して一次で書き表されることに対応している。

Table 3.3 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性(実験条件)

No.	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	V <sub>Ar</sub>	$\bar{V}$	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (atm)
			(cm <sup>3</sup> /min STP)				
316	3.98	1873	205	91	651	948	0.10
317	3.98	1873	205	196	572	974	0.20
318	3.98	1873	205	373	401	979	0.38
319	3.98	1873	205	578	194	977	0.59
320	3.98	1873	205	782	0	987	0.79
321	3.98	1873	101	887	0	988	0.90
322	3.98	1873	196	188	598	982	0.19

### 3.2.4 窒素の溶解反応速度の温度依存性

水素700(cm<sup>3</sup>/min STP)、窒素200(cm<sup>3</sup>/min STP)の全流量900(cm<sup>3</sup>/min STP)とし、1823~2023Kにおいて窒素の溶解反応の速度定数を

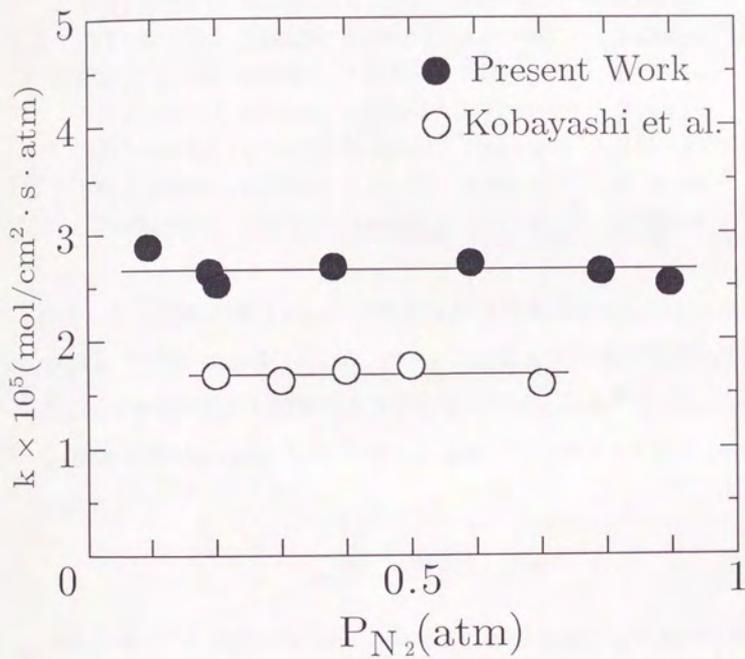


Figure 3.4 1873Kにおける純鉄中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性

Table 3.4 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> ·s·atm)	k(完全混合)
316	0.01176	0.00989	0.00027	$2.88 \times 10^{-5}$	$3.15 \times 10^{-5}$
317	0.00561	0.00484	0.00010	$2.53 \times 10^{-5}$	$2.72 \times 10^{-5}$
318	0.00288	0.00247	0.00005	$2.69 \times 10^{-5}$	$2.91 \times 10^{-5}$
319	0.00183	0.00156	0.00003	$2.72 \times 10^{-5}$	$2.95 \times 10^{-5}$
320	0.00121	0.00104	0.00004	$2.64 \times 10^{-5}$	$2.85 \times 10^{-5}$
321	0.00106	0.00092	0.00002	$2.53 \times 10^{-5}$	$2.73 \times 10^{-5}$
322	0.00501	0.00430	0.00009	$2.64 \times 10^{-5}$	$2.85 \times 10^{-5}$

測定した。実験に使用した鉄中酸素及び硫黄濃度はそれぞれ0.0010 mass%、0.0005mass%であった。得られた速度定数の温度依存性は(3.1)式で表され、本測定と同様な方法で行われたByrneら<sup>3-5)</sup>、Kobayashiら(酸素0.0018mass%、硫黄0.0005mass%)<sup>3-1)</sup>の値とともにFigure 3.5に示す。

$$\log k = -\frac{3300}{T} - 2.76 \quad (3.1)$$

また原島ら<sup>3-2)</sup>が約0.015atmの減圧下において測定した酸素0.0025 mass%、硫黄0.0005mass%を含む溶鉄からの窒素の脱離速度及び、山本ら<sup>3-3)</sup>が電子ビーム溶解法により測定した $10^{-8} \sim 10^{-6}$ atmの真空下、酸素0.0010mass%、硫黄0.0004mass%を含む溶鉄の脱窒速度の測定から得られる脱離速度定数を、(3.3)式で与えられる平衡定数<sup>3-6)</sup>を用いて溶解速度定数に換算した値をFigure 3.5にあわせて示す。

$$\text{N}_2(\text{g}) = 2\text{N}(\text{mass\% in Fe}) \quad (3.2)$$

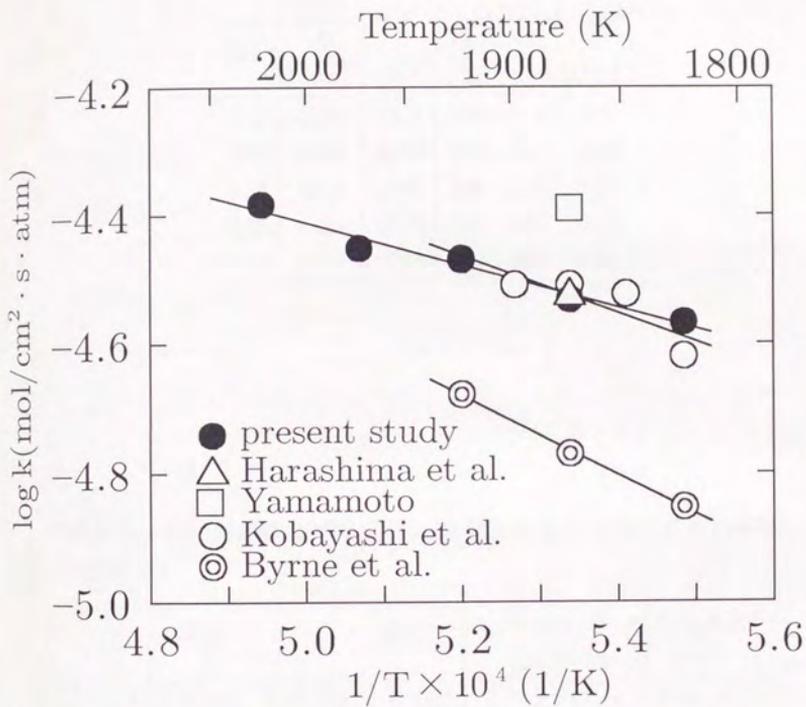


Figure 3.5 熔融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の温度依存性

Table 3.5 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の温度依存性  
(実験条件)

No.	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$
			(cm <sup>3</sup> /min STP)		
323	3.46	1823	500	300	800
324	3.99	1873	700	200	900
325	3.99	1923	700	200	900
326	3.99	1973	700	200	900
327	3.99	2023	700	200	900

Table 3.6 溶融純鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の温度依存性  
(実験結果)

No.	<sup>30</sup> F <sub>i</sub>	<sup>30</sup> F <sub>f</sub>	<sup>30</sup> F <sub>eq</sub>	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
323	0.01102	0.00932	0.00022	2.71 × 10 <sup>-5</sup>	2.95 × 10 <sup>-5</sup>
324	0.01190	0.00986	0.00030	2.94 × 10 <sup>-5</sup>	3.23 × 10 <sup>-5</sup>
325	0.01190	0.00953	0.00030	3.41 × 10 <sup>-5</sup>	3.82 × 10 <sup>-5</sup>
326	0.01190	0.00945	0.00030	3.54 × 10 <sup>-5</sup>	3.97 × 10 <sup>-5</sup>
327	0.01190	0.00903	0.00030	4.14 × 10 <sup>-5</sup>	4.75 × 10 <sup>-5</sup>

$$\log K_{(3.2)} = -\frac{1036}{T} - 2.126 \quad (3.3)$$

本測定結果は Kobayashi らの結果を流通型(押し出し流れ)の算出式で再計算した値と良く一致し、試料の加熱に電気抵抗炉を用いても高周波誘導炉を用いても、測定値は変化しないことが確認された。Byrne らは閉鎖型の速度定数算出式を用いて計算しているため、本測定結果より速度定数は大きく計算されるはずである。しかしながら彼らの測定値は本測定結果より小さい。この原因について明確にすることはできないが、彼らの論文において記述がない鉄中酸素濃度が影響しているのではないかと考えられる。また本測定結果は原島らによる脱離速度から得られる値ともおよそ等しくなった。このことは溶解及び脱離反応において律速段階が同じであることを示唆しているが、溶解機構と関連するので詳しくは次章以降で述べる。なお山本らの値は本測定値よりも大きい。この原因の1つとして本測定結果が気相中拡散の影響を受けている可能性が考えられる。本測定は前節で示したように流量依存性を調べ、速度定数が流量に依存しない条件で行ったが、日野ら<sup>3-7)</sup>及び Belton ら<sup>3-8)</sup>によって行われた水素による溶鉄の脱硫速度の測定結果から、Belton らは Re 数が 50 以下の実験条件においては気相中の物質移動係数が Re 数にそれほど依存しなくなり、流量依存性によって気相中物質移動の影響の有無を判断できないことを報告している。しかしながら Belton らは種々の条件において気相中の物質移動速度を測定しているわけではなく、本測定における気相中の物質移動の影響を見積もるのに Belton らの結果を直接適用するには問題が多い。そこで、ここでは Kikuchi ら<sup>3-9)</sup>によって広く調べられている本測定と同様なるつば内にガスを吹き付けるときの気相中物質移動の経験式を

利用して、その影響を見積もる。

まず、気相中物質移動の影響を考慮に入れて速度式をたてる。バルクガスから溶鉄表面への窒素の流束  $J$  は、 $k_g$  (cm/s) を物質移動係数として (3.4) 式で表される。

$$J = \frac{k_g}{RT} (P_{N_2}^b - P_{N_2}^s) \quad (3.4)$$

また界面反応速度は (3.5) 式で表される。

$$v = kP_{N_2}^s \quad (3.5)$$

定常状態では (3.4) 式 = (3.5) 式であり、(3.6) 式、(3.7) 式が得られる。

$$P_{N_2}^s = \frac{k_g/RT}{k + k_g/RT} P_{N_2}^b \quad (3.6)$$

$$v = \frac{1}{RT/k_g + 1/k} P_{N_2}^b \quad (3.7)$$

1873K における速度定数の測定において使用したるつぼの半径、ガス吹き付け管の直径など計算に必要な実験条件を Table 3.7 に示す。Kikuchi ら<sup>3-9)</sup> によって示されているガスの物質移動に関する経験式

Table 3.7 本測定における実験条件

ガス吹き付け管の直径 $d$	0.6(cm)
るつぼの半径 $r_s$	1.13(cm)
ガス流量 $\bar{V}_{H_2}$	700(cm <sup>3</sup> /min STP)
$\bar{V}_{N_2}$	200(cm <sup>3</sup> /min STP)

は (3.8) 式で与えられる。

$$Sh = (0.27 \pm 0.07) \left( \frac{r_s}{d} \right)^{-1.5} Re^{0.76} Sc^{0.5} \quad (3.8)$$

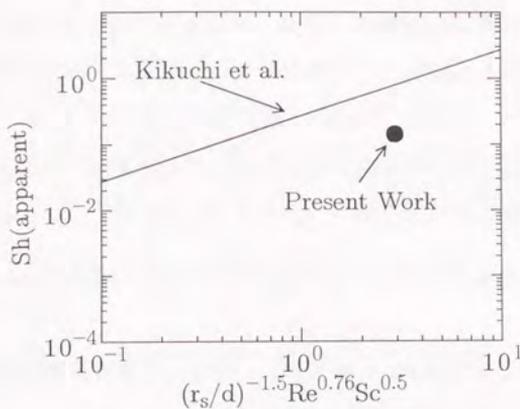


Figure 3.6 1873Kにおける見かけの Sh 数と  $(r_s/d)^{-1.5} Re^{0.76} Sc^{0.5}$  の関係  
ただし、 $Sh = k_g d / D$ 、 $Sc = \mu / \rho D$ 、 $Re = du\rho / \mu$  ( $D$ : ガスの拡散係数、 $\mu$ : ガスの粘性係数、 $\rho$ : ガスの密度、 $u$ : ガスの流速) である。Table 3.7 に示した実験条件に基づいて計算した結果を Table 3.8、Figure 3.6 に示す。Figure 3.6 は 1873K における本測定データが気相中物質移動が律速していたと仮定して見かけの Sh 数 ( $Sh(\text{apparent})$ ) を計算し、Kikuchi らの式と比較したものである。なお  $D$  の見積もりには Fuller の式<sup>3-10</sup> を用いた。Table 3.8、Figure 3.6 より本測定は Kikuchi らの式よりも見

Table 3.8 本測定における各無次元数の値

Re	Sc	Sh(Kikuchi らの式より)	Sh(apparent)
22.1	0.523	0.794	0.143

かけの Sh 数が小さいことから化学反応速度が測定されていることがわかる。次に気相中物質移動の影響を定量的に示すために Kikuchi らの経験式から得られた Sh 数より物質移動速度定数を見積もり、直接反

応速度定数の測定値と比較した。結果を Table 3.9 に示す。なお換算化学反応速度定数は本測定データが気相中物質移動と界面化学反応の混合律速であったと仮定し、(3.7) 式を用いて本測定データ及び Kikuchi らの経験式から見積もった  $k_g$  から化学反応速度定数を計算したものである。Table 3.9 より Kikuchi らの式が本測定において適用できるとす

Table 3.9 Kikuchi らの式より求められる物質移動速度定数及び本測定値

物質移動速度定数 ( $k_g/RT$ )	測定値	換算化学反応速度定数
	(mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	
$1.63 \times 10^{-4}$	$2.94 \times 10^{-5}$	$3.59 \times 10^{-5}$

れば本測定値は約 20% の気相中物質移動速度の影響を受けていることになる。しかしながら Kikuchi らの経験式によると Re 数 22.1 の本実験条件においても、気相中物質移動が影響を及ぼしているならば速度定数の流量依存性が表れることを意味しており、本実験結果に直接適用するのに信頼性が十分あるとはいえない。したがって本測定においては若干の気相中物質移動の影響を受けている可能性があるが、以後の実験では測定された速度は完全に化学反応のみの速度であるとして扱った。なお、真空下での山本のデータは  $4.07 \times 10^{-5}$  (mol/cm<sup>2</sup> · s · atm) であり、本測定の換算値よりまだ若干大きい。

### 3.3 小括

高純度電解鉄を用い、水素雰囲気下で十分に脱酸した試料を用いて、窒素の溶解反応速度の流量依存性、窒素分圧依存性、温度依存性を測定し以下の知見を得た。

- 本実験条件においては全流量  $900(\text{cm}^3/\text{min STP})$  で速度定数は流量に依存せず一定となる。
- 窒素の溶解反応速度定数は窒素分圧に依存せず一定であった。このことは窒素の溶解化学反応が窒素分圧に対して一次で書き表されることに対応している。
- 同位体交換反応による測定において試料の加熱に電気抵抗炉を用いても高周波誘導炉を用いても、測定値は変化しないことが確認された。また本測定結果は減圧下における脱離速度の測定値から計算できる値とおおよそ等しかった。このことは溶解及び脱離反応において律速段階が同じであることを示唆している。
- 気相中物質移動の影響を見積もり、本実験では化学反応速度を測定していることを示した。

文献

- 3-1) A.Kobayashi, F.Tsukihashi and N.Sano: ISIJ Int., **33**(1993), pp.1131-1135.
- 3-2) 原島和海、溝口庄三、梶岡博幸、坂倉勝利: 鉄と鋼、**73**(1987), pp.1559-1566.
- 3-3) 山本研一、前田正史: CAMP-ISIJ, **6**(1993), p.1037.
- 3-4) T.Harada and D.Janke: Steel Research, **60**(1989), pp.337-342.
- 3-5) M.Byrne and G.R.Belton: Metall.Trans.B, **14B**(1983), pp.441-449.
- 3-6) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, (1988), pp.21-26.[Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY]
- 3-7) 日野光元、萬谷志郎、不破祐: 鉄と鋼、**62**(1976), pp.33-42.
- 3-8) G.R.Belton and R.A.Belton: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **20**(1980), pp.87-91.
- 3-9) A.Kikuchi, S.Taniguchi, T.Tadaki and S.Maeda: Proc. Symp. Int. Union, Theoretical and applied Mechanics, Cambridge, United Kingdom, (1982), pp.79-92.
- 3-10) E.N.Fuller, P.D.Schettler and J.C.Giddings: Indust. and Eng. Chem., **58**(1966), p.19.



## 第 4 章

# 溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす Ti、Zr、V、Cr の影響

### 4.1 緒言

実際の製鋼プロセスにおける溶鋼に対して吸窒及び脱窒速度を正確に評価するためには、反応速度に及ぼす合金元素や不純物元素の影響を知る必要がある。それらの元素の中でも酸素や硫黄などの表面活性元素は、その他の元素とは影響を及ぼす機構が異なるため本章からは除き、本章では表面活性でない元素の影響に着目する。一般に合金元素は液相中物質移動及び界面化学反応速度の両方への寄与が考えられる。サンプリング法による測定ではその総括の影響を調べることになり、特に合金元素によって反応速度が変化する場合は反応の律速過程が変化する可能性も考えられ、合金元素の影響を定量的に取り扱うのは困難である。また測定に用いる試料中に酸素が存在すると添加元素が脱酸剤として働き、間接的に反応速度を大きくし添加元素自身の影響が調べられない可能性もある。これらの理由のため合金元素の影響に関しては古くから調べられているにもかかわらず、現象論的に測定結果を述べただけのものが多く測定者によって結果が一致していない

ものも多い。この点において同位体交換反応法を用いれば添加元素の液相中物質移動に及ぼす影響を考慮する必要なく、メタル表面上での窒素の吸着、解離速度(=結合、脱離速度)に及ぼす影響のみを調べることができる。

本章では、合金元素として特に鉄よりも窒素との親和力の強い元素、Ti、Zr、V及びCrに着目し、そのメタル表面上での窒素の吸着、解離速度に及ぼす影響を極力酸素濃度を低減した試料を用いて調べ、既往の研究と比較、考察した。

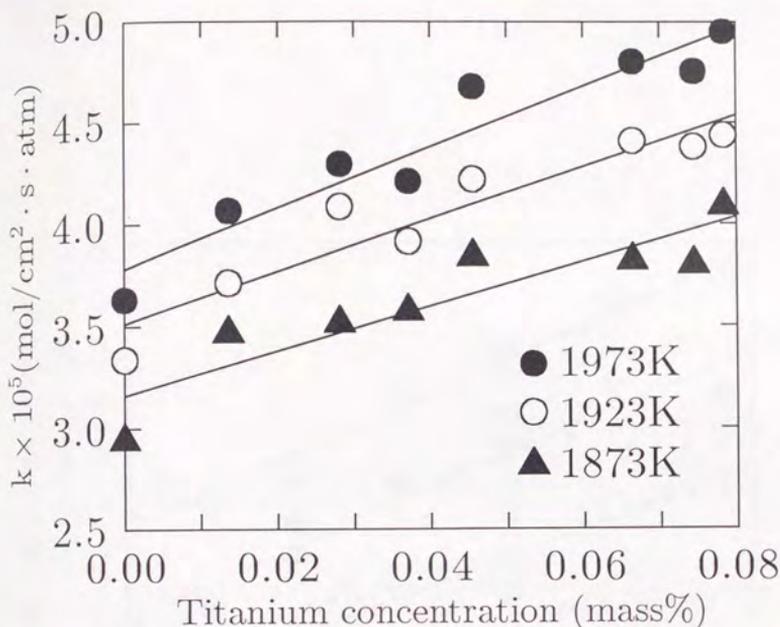


Figure 4.1 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数のチタン濃度依存性

## 4.2 実験結果

あらかじめ速度定数が流量に依存しないことを確認した全流量約 900(cm<sup>3</sup>/min STP)、P<sub>N<sub>2</sub></sub>=0.22atm の条件で測定した速度定数と溶鉄中の Ti、Zr、V 及び Cr 濃度の関係をそれぞれ Figure 4.1、Figure 4.2、Figure 4.3、Figure 4.4 に示す。測定温度は Ti、Zr、V 及び Cr のそれぞれの場合について 1873~1973K、1923~2023K、1873~2023K で行った。本測定においては、添加可能な合金元素濃度の上限が 100%でも窒化物が生成しない Cr の場合を除き、その生成条件により規定さ

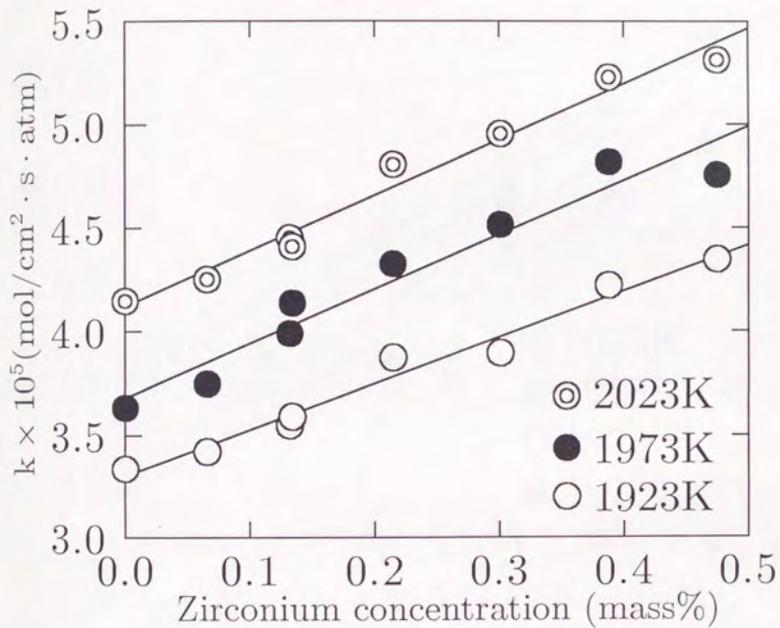


Figure 4.2 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数のジルコニウム濃度依存性

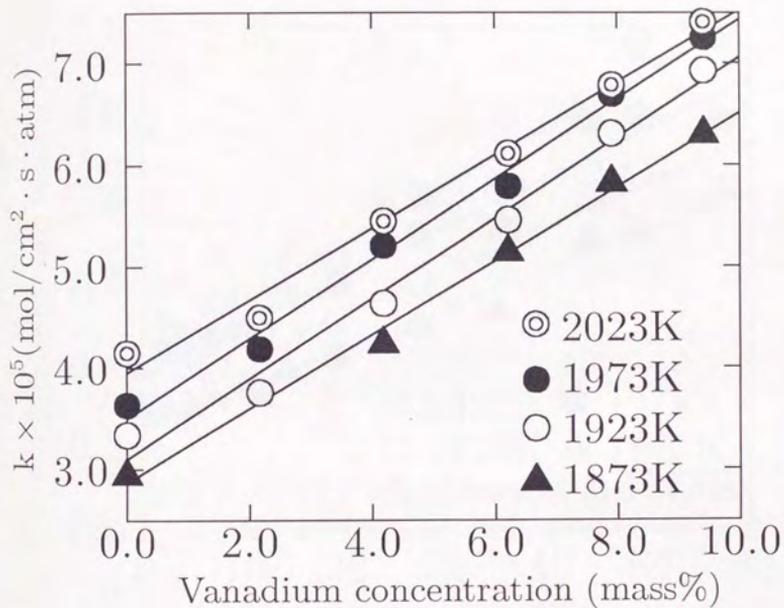


Figure 4.3 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数のバナジウム濃度依存性

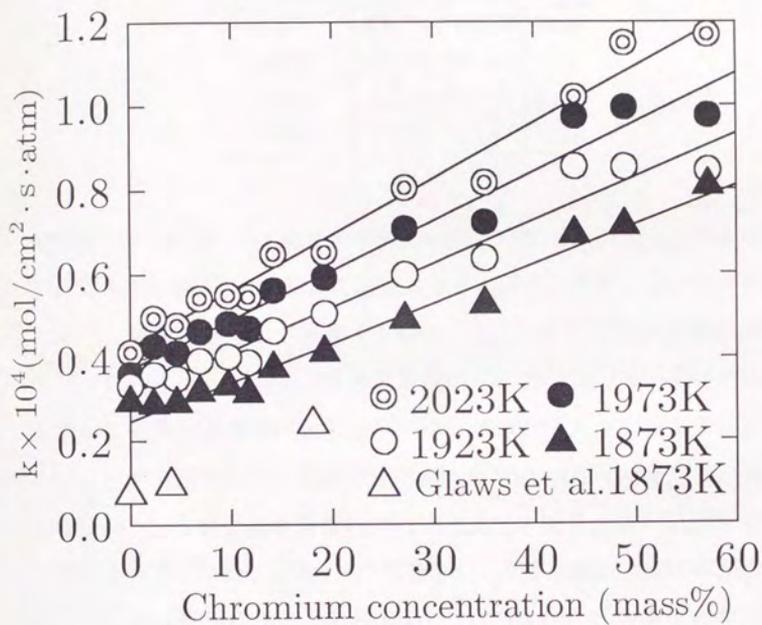


Figure 4.4 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数のクロム濃度依存性

れる。本測定条件下において各温度で窒化物が安定となる各添加元素濃度を既知の熱力学データ<sup>4-1)</sup>より計算し、Table 4.1に示す。本測

Table 4.1  $P_{N_2}=0.22\text{atm}$ における窒化物生成に対する溶鉄中添加元素の臨界濃度 (mass%)

Temp.(K)	TiN	ZrN	VN
1873	0.0774	0.229	24.6
1923	0.145	0.348	32.3
1973	0.263	0.518	41.8
2023	0.462	0.757	53.5

定において1873K、Ti濃度0.0783mass%、1923K、Zr濃度0.388及び0.475mass%の測定点においては生成条件を越えて測定していることになるが、実験中窒化物が生成する様子はなかったため他と同様に測定を行った。Figure 4.1-4.4より速度定数はTi、Zr、V、Crいずれの添加によっても濃度の増加にともなつてほぼ直線的に大きくなることがわかる。速度定数は添加効果が顕著であったTiの場合には濃度0.08%で約1.5倍、Zrの場合には濃度0.5%で約1.3倍となり、以下V、Crの順に影響が大きかった。なおCrの影響を示したFigure 4.4には本測定と同じ同位体交換反応法により測定されたGlawsら<sup>4-2)</sup>の値をあわせて示した。Glawsらの測定値は、本測定結果より速度定数が小さい。この原因として本実験で用いた鉄の硫黄濃度が0.0005mass%以下と微量なのに対し、Glawsらの測定では硫黄濃度が0.0050mass%以下であること、また本測定においては0.0009~0.0023mass%であった酸素濃度についても正確な記述がなく前章において純鉄に対してByrneら<sup>4-3)</sup>の結果が本測定値よりも小さかったのと同様の傾向が現れたためと考

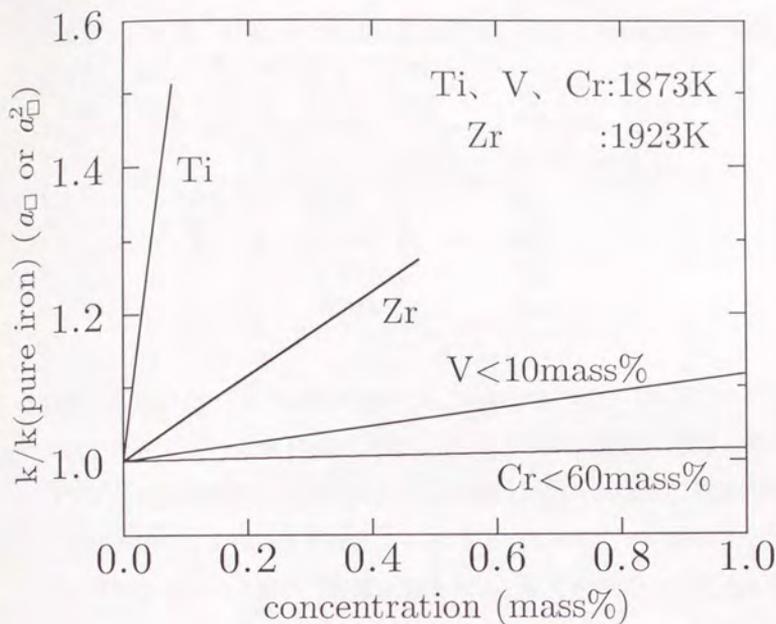


Figure 4.5 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数に及ぼす合金元素の影響

えられる。

測定した各元素 (Ti、V、Cr(1873K) 及び Zr(1923K)) の窒素の溶解反応速度に及ぼす影響の大きさを総括して Figure 4.5 に示す。Figure 4.5 の縦軸は各濃度における速度定数を純鉄に対する速度定数で除した値である。また各元素の反応速度を大きくする効果の程度 (Figure 4.5 の傾き) を溶鉄中において窒素と各元素との熱力学的な親和力の大きさを示す相互作用係数の値 (1873K)<sup>4-1</sup>) と Table 4.2 に比較した。Table 4.2 より Ti と Zr では相互作用係数がほぼ同程度であるのに対し、Ti の方が溶解反応速度を増大させる効果がかなり大きく、その他は窒素との

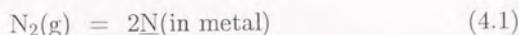
Table 4.2 溶鉄中における添加元素の窒素との相互作用係数及びFigure 4.5に描いた各元素に対する直線の傾き

添加元素	$e_N^i(1873K)$	Figure 4.5中直線の傾き (( $a_{O^2}$ or $a_{O^2}$ )/[mass% i])
Ti	- 0.6	6.5
Zr	- 0.63	0.58
V	- 0.123	0.12
Cr	- 0.046	0.016

親和力が強い(相互作用係数が負で絶対値が大きい)元素ほど溶解速度を大きくする効果が強い。特にZrについては比較に使用した熱力学データの信頼性が十分でないことも考えられ、定量的に反応速度と結びつけてこの関係を整理することはできないが、一般的には窒素との親和力が強い元素ほど速度定数を大きくする傾向があることがわかる。

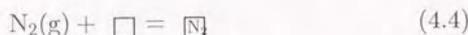
### 4.3 考察

合金元素の反応速度に及ぼす影響を考察するため、窒素の溶鉄中への溶解機構を考える。窒素のメタル中への溶解反応は(4.1)式、速度式は一般に溶解及び脱離に対してそれぞれ(4.2)式、(4.3)式で表される。(4.1)式を(4.4)式、(4.5)式、(4.6)式で示される3段階の素過程に分けて考える。



$$v = kP_{\text{N}_2} \quad (4.2)$$

$$v' = k_d[\text{mass}\% \text{N}]^2 \quad (4.3)$$



$\square$ 、 $\square$ 、 $\square$ はそれぞれメタル表面上における空サイト、窒素原子及び窒素分子によって占められているサイトを表す。(4.4)式、(4.5)式、(4.6)式はそれぞれ窒素ガスがメタル表面の1つのサイトに吸着し、表面上で解離して窒素原子が2つのサイトに分かれ、サイト上の原子がメタルバルク内に溶解していく各段階を表す。同位体交換反応による本測定では、導入窒素ガスはメタル表面の1つのサイトに吸着し、表面上で解離する過程((4.4)式、(4.5)式)とその逆反応として表面上で結合して表面から脱離する過程が釣り合い同位体組成を変化させる。したがってサイト上の原子がメタルバルク内に溶解していく過程((4.6)式)は解離した後であり、平衡状態では同位体組成に変化はなく測定値

には寄与しないと考えられる。従って、本測定において律速段階として考えられるのは(4.4)式または(4.5)式のどちらかである。換言すれば実際の窒素の溶解反応において(4.6)式が律速段階の場合には、本方法では実際の溶解反応速度を測定できず測定される値はより大きな値となる。(4.4)式が律速の場合、(4.4)式の前向き反応速度定数を $k_{(4.4)f}$ 、空サイトの活量を $a_{\square}$ として溶解反応速度式は(4.7)式で表される。

$$v = k_{(4.4)f} P_{N_2} a_{\square} \quad (4.7)$$

同様に(4.5)式が律速の場合は溶解反応速度式は(4.8)式、(4.9)式で表される。

$$v = k_{(4.5)f} a_{\square} a_{N_2} \quad (4.8)$$

$$= k_{(4.5)f} K_{(4.4)} P_{N_2} a_{\square}^2 \quad (4.9)$$

但し、 $k_{(4.5)f}$ は(4.5)式の前向き反応速度定数、 $K_{(4.4)}$ は(4.4)式の平衡定数である。(4.7)式、(4.9)式と(4.2)式より(4.4)式、(4.5)式が律速過程である場合の溶解速度定数 $k$ はそれぞれ(4.10)式、(4.11)式で与えられる。

$$k = k_{(4.4)f} a_{\square} \quad (4.10)$$

$$k = k_{(4.5)f} K_{(4.4)} a_{\square}^2 \quad (4.11)$$

したがって(4.10)式、(4.11)式より、律速段階が(4.4)式、(4.5)式のどちらであっても合金元素による速度定数の変化は空サイト活量の変化によると考えられる。しかしながら添加元素濃度と空サイト活量の関係は明確ではないので、律速段階を結論づけることはできない。

合金元素の影響はサンプリング法による脱窒速度の測定においても、これまでにいくつか調べられている。溶解速度と脱離速度の関係及び

それぞれの速度に及ぼす合金元素の影響について関係づけるため、以下に脱離反応についても同様に反応機構を考える。(4.4)式、(4.5)式がそれぞれ律速の場合の脱離反応速度式は(4.12)式、(4.13)式、(4.14)式の関係を用い、(4.16)式、(4.18)式で表される。

$$K_{(4.1)} = K_{(4.4)}K_{(4.5)}K_{(4.6)} \quad (4.12)$$

$$K_{(4.4)} = k_{(4.4)f}/k_{(4.4)b} \quad (4.13)$$

$$K_{(4.5)} = k_{(4.5)f}/k_{(4.5)b} \quad (4.14)$$

$$v' = k_{(4.4)b} a_{\text{N}} \quad (4.15)$$

$$= \frac{k_{(4.4)f} f_{\text{N}}^2 [\text{mass}\% \text{N}]^2 a_{\square}}{K_{(4.1)}} \quad (4.16)$$

$$v' = k_{(4.5)b} a_{\text{N}}^2 \quad (4.17)$$

$$= \frac{k_{(4.5)f} K_{(4.4)} f_{\text{N}}^2 [\text{mass}\% \text{N}]^2 a_{\square}^2}{K_{(4.1)}} \quad (4.18)$$

脱離速度式は(4.3)式で表されるので、(4.4)式、(4.5)式がそれぞれ律速の場合の脱離反応速度定数は(4.19)式、(4.20)式で与えられる。

$$k_d = \frac{k_{(4.4)f} f_{\text{N}}^2 a_{\square}}{K_{(4.1)}} \quad (4.19)$$

$$k_d = \frac{k_{(4.5)f} K_{(4.4)} f_{\text{N}}^2 a_{\square}^2}{K_{(4.1)}} \quad (4.20)$$

(4.10)式、(4.19)式または(4.11)式、(4.20)式より(4.21)式を得る。

$$k_d = \frac{k f_{\text{N}}^2}{K_{(4.1)}} \quad (4.21)$$

すなわち(4.21)式は律速段階が(4.4)式、(4.5)式のどちらであっても、溶解及び脱離反応の律速段階が同じであれば成立し、(4.1)式の平衡定数と溶鉄中窒素の活量係数から溶解及び脱離の速度定数をそれぞれ換

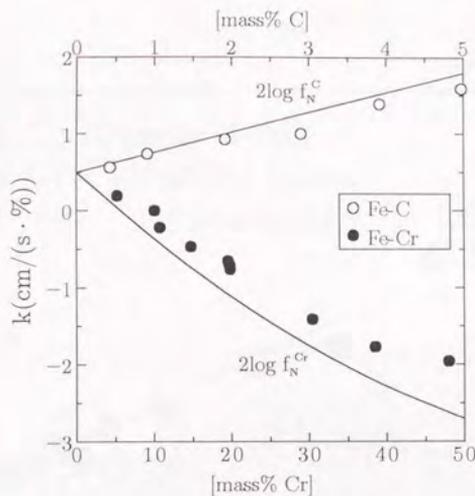


Figure 4.6 Ban-ya らによる脱窒速度に及ぼすCr、Cの影響(1873K)算することができることを表している。一方、溶解及び脱離反応において律速段階が異なる場合には速度定数を換算することはできない。Ban-ya ら<sup>4-4)</sup>は、1873Kにおいてサンプリング法によって窒素の脱離速度に及ぼすCr及びCの影響を調べた。そして脱離速度に及ぼす合金元素の影響は、溶鉄中窒素の活量の変化によるとし、(4.22)式にしたがって測定結果を整理した。その結果をFigure 4.6に示す。

$$\log k(\text{Fe-i}) = \log k(\text{pure iron}) + 2 \log f_N^i \quad (4.22)$$

ここで、 $k(\text{Fe-i})$ 、 $k(\text{pure iron})$ 、 $f_N^{i(4-1)(4-5)(4-6)}$ はそれぞれFe-i合金に対する速度定数、純鉄に対する速度定数、窒素の活量係数のi成分依存項を表す。Figure 4.6より、合金元素の影響は溶鉄中窒素の活量の変化によっておよそ説明できるようにみえる。しかしながら溶解機構から考察すると脱離速度定数は(4.19)式または(4.20)式のように表され

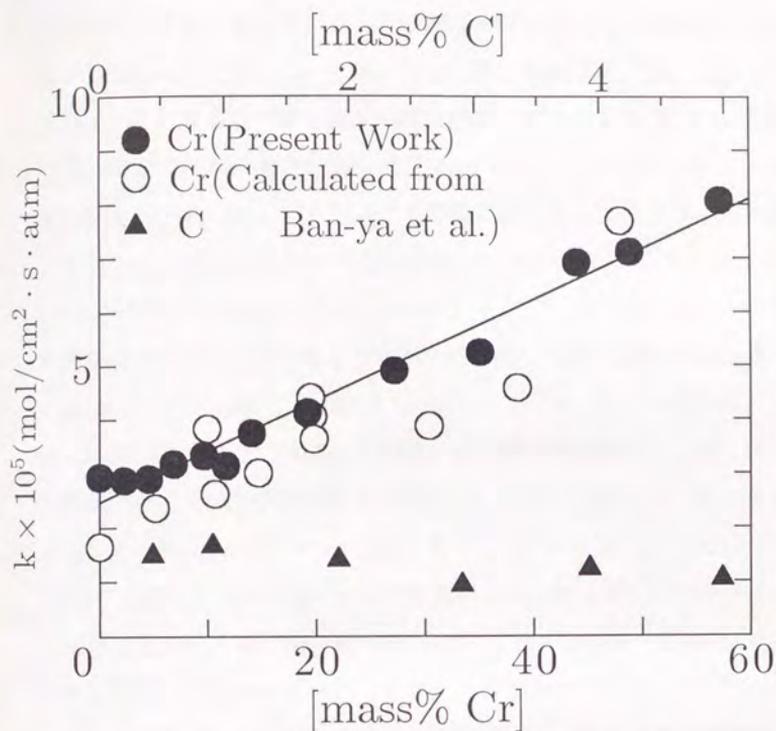


Figure 4.7 1873KにおけるFe-Cr(C)合金に対する脱離速度の測定から計算される窒素の溶解反応速度定数と本測定値との比較

るので、窒素の活量係数だけではなく溶解反応と同様に空サイト活量に及ぼす合金元素の影響も受けるはずである。そこで、Ban-yaらの得た脱離速度定数及び(4.21)式から溶解速度定数を計算した。結果を本測定値と併せてFigure 4.7に示す。Fe-Cr合金に対する計算値は本実験で得た値と良く一致している。この速度定数の絶対値がほぼ一致する事実は(4.6)式の過程が律速ではないこと、及び溶解及び脱離反応の律速段階が同じであることを示している。また脱離速度において

も空サイト活量に及ぼす合金元素の影響が存在することがわかる。すなわち脱離速度定数においては、合金元素は窒素活量の変化及びメタル表面上における空サイト活量の変化の両方に影響を及ぼすが、窒素活量の変化の影響が大きい場合はFigure 4.6に示すように空サイト活量の変化を考慮しなくても、およそ説明できるようにみえる。また炭素の空サイト活量に及ぼす影響は小さく、1923及び1873KにおいてByrneら<sup>4-3)</sup>、Glawsら<sup>4-7)</sup>、Tsukihashiら<sup>4-8)</sup>によって速度定数は炭素濃度に関わらず一定であるとされているが、Table 4.2に示した傾き $((a_{\square} \text{ or } a_{\square}^2)/[\text{mass\% i}])$ の値をFigure 4.7に示したBan-yaらの測定値から同様に計算すると $-0.097$ となる。1873Kでの溶鉄中における炭素の窒素との相互作用係数 $(e_{\text{N}}^{\text{C}})$ の値は $0.13$ であり、符号が逆で絶対値がほぼ等しい $V(e_{\text{N}}^{\text{V}}=-0.123)$ と比較すると、傾きの値も $V$ が $0.12$ に対し $-0.097$ と絶対値がほぼ等しく、同程度の窒素の親和力に基づく空サイト活量の変化が炭素の場合にもみられることがわかる。また長ら<sup>4-9)</sup>によるFe-Cr合金の脱窒速度の測定、山本<sup>4-10)</sup>による電子ビーム溶解した同じくFe-Cr合金の脱窒速度の測定においても反応速度定数は溶鉄中窒素の活量係数の2乗 $(f_{\text{N}}^2)$ に比例するほど著しくは低下しておらず、空サイト活量の変化の影響がみられると考えられる。

## 4.4 小括

溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼすTi、Zr、V、Crの影響を1873~2023Kにおいて測定し以下の知見を得た。

- Feに較べて窒素との親和力の強い元素であるTi、Zr、V、Crいずれの添加によっても、添加元素濃度の増加にともなって窒素の溶解反応速度はほぼ直線的に大きくなる。速度定数は純鉄に較べ、添加効果が顕著であったTiの場合には濃度0.08%で約1.5倍、Zrの場合には濃度0.5%で約1.3倍となり、以下V、Crの順に影響が大きかった。
- 添加元素はメタル表面における空サイトの活量を増大させることにより反応速度を大きくし、その効果は窒素との親和力が強い(相互作用係数が負で絶対値が大きい)元素ほど大きい。
- 溶解及び脱離反応における律速段階は同じであり、脱離速度についても空サイト活量に及ぼす合金元素の影響が存在することを示した。

文献

- 4-1) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, (1988), pp.21-26, pp.217-234.[Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY]
- 4-2) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall.Trans.B, **17B**(1986), pp.317-322.
- 4-3) M.Byrne and G.R.Belton: Metall.Trans.B, **14B**(1983), pp.441-449.
- 4-4) S.Ban-ya, F.Ishii, Y.Iguchi and T.Nagasaka: Metall.Trans.B, **19B**(1988), pp.233-242.
- 4-5) 石井不二夫、萬谷志郎、不破祐: 鉄と鋼、**68**(1982), pp.1551-1559.
- 4-6) 石井不二夫、不破祐: 鉄と鋼、**68**(1982), pp.1560-1568.
- 4-7) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall.Trans.B, **16B**(1985), pp.551-559.
- 4-8) F.Tsukihashi and R.J.Fruehan: Trans.ISIJ, **27**(1987), pp.858-865.
- 4-9) 長隆郎、竹部隆、井上道雄: 鉄と鋼、**67**(1981), pp.2665-2674.
- 4-10) 山本研一: 東京大学修士論文、(1993).

Table 4.3 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすTiの影響  
(実験条件)

No.	Ti濃度 [mass%]	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$
				(cm <sup>3</sup> /min STP)		
4001	0.0136	3.46	1873	700	200	900
4002	0.0292	3.46	1873	700	200	900
4003	0.0371	4.15	1873	700	200	900
4004	0.0456	3.46	1873	700	200	900
4005	0.0664	3.46	1873	700	200	900
4006	0.0744	4.15	1873	700	200	900
4007	0.0783	3.46	1873	700	200	900
4008	0.0136	3.46	1923	700	200	900
4009	0.0292	3.46	1923	700	200	900
4010	0.0371	4.15	1923	700	200	900
4011	0.0456	3.46	1923	700	200	900
4012	0.0664	3.46	1923	700	200	900
4013	0.0744	4.15	1923	700	200	900
4014	0.0783	3.46	1923	700	200	900
4015	0.0136	3.46	1973	700	200	900
4016	0.0292	3.46	1973	700	200	900
4017	0.0371	4.15	1973	700	200	900
4018	0.0456	3.46	1973	700	200	900
4019	0.0664	3.46	1973	700	200	900
4020	0.0744	4.15	1973	700	200	900
4021	0.0783	3.46	1973	700	200	900

Table 4.4 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすTiの影響  
(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
4001	0.01136	0.00926	0.00022	$3.64 \times 10^{-5}$	$4.03 \times 10^{-5}$
4002	0.01136	0.00923	0.00022	$3.69 \times 10^{-5}$	$4.10 \times 10^{-5}$
4003	0.01129	0.00872	0.00022	$3.75 \times 10^{-5}$	$4.27 \times 10^{-5}$
4004	0.01136	0.00903	0.00022	$4.03 \times 10^{-5}$	$4.52 \times 10^{-5}$
4005	0.01120	0.00892	0.00022	$4.01 \times 10^{-5}$	$4.50 \times 10^{-5}$
4006	0.01129	0.00868	0.00022	$3.80 \times 10^{-5}$	$4.33 \times 10^{-5}$
4007	0.01119	0.00875	0.00022	$4.29 \times 10^{-5}$	$4.85 \times 10^{-5}$
4008	0.01136	0.00911	0.00022	$3.90 \times 10^{-5}$	$4.36 \times 10^{-5}$
4009	0.01136	0.00889	0.00022	$4.29 \times 10^{-5}$	$4.85 \times 10^{-5}$
4010	0.01129	0.00847	0.00022	$4.11 \times 10^{-5}$	$4.75 \times 10^{-5}$
4011	0.01136	0.00880	0.00022	$4.43 \times 10^{-5}$	$5.03 \times 10^{-5}$
4012	0.01120	0.00857	0.00022	$4.63 \times 10^{-5}$	$5.29 \times 10^{-5}$
4013	0.01129	0.00813	0.00022	$4.60 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-5}$
4014	0.01119	0.00854	0.00022	$4.66 \times 10^{-5}$	$5.34 \times 10^{-5}$
4015	0.01136	0.00890	0.00022	$4.27 \times 10^{-5}$	$4.82 \times 10^{-5}$
4016	0.01136	0.00876	0.00022	$4.51 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-5}$
4017	0.01129	0.00826	0.00022	$4.42 \times 10^{-5}$	$5.16 \times 10^{-5}$
4018	0.01136	0.00853	0.00022	$4.91 \times 10^{-5}$	$5.66 \times 10^{-5}$
4019	0.01120	0.00833	0.00022	$5.04 \times 10^{-5}$	$5.84 \times 10^{-5}$
4020	0.01129	0.00786	0.00022	$4.99 \times 10^{-5}$	$5.97 \times 10^{-5}$
4021	0.01119	0.00824	0.00022	$5.20 \times 10^{-5}$	$6.06 \times 10^{-5}$

Table 4.5 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼす Zr の影響  
(実験条件)

No.	Zr 濃度 [mass%]	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> /min STP)
4022	0.0658	4.15	1923	700	200	900
4023	0.132	4.15	1923	700	200	900
4024	0.134	4.15	1923	700	200	900
4025	0.215	4.15	1923	700	200	900
4026	0.301	4.15	1923	700	200	900
4027	0.388	4.15	1923	700	200	900
4028	0.475	4.15	1923	700	200	900
4029	0.0658	4.15	1973	700	200	900
4030	0.132	4.15	1973	700	200	900
4031	0.134	4.15	1973	700	200	900
4032	0.215	4.15	1973	700	200	900
4033	0.301	4.15	1973	700	200	900
4034	0.388	4.15	1973	700	200	900
4035	0.475	4.15	1973	700	200	900
4036	0.0658	4.15	2023	700	200	900
4037	0.132	4.15	2023	700	200	900
4038	0.134	4.15	2023	700	200	900
4039	0.215	4.15	2023	700	200	900
4040	0.301	4.15	2023	700	200	900
4041	0.388	4.15	2023	700	200	900
4042	0.475	4.15	2023	700	200	900

Table 4.6 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすZrの影響  
(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
4022	0.01181	0.00948	0.00030	$3.26 \times 10^{-5}$	$3.64 \times 10^{-5}$
4023	0.01183	0.00941	0.00030	$3.38 \times 10^{-5}$	$3.80 \times 10^{-5}$
4024	0.01176	0.00933	0.00030	$3.42 \times 10^{-5}$	$3.84 \times 10^{-5}$
4025	0.01176	0.00914	0.00030	$3.69 \times 10^{-5}$	$4.20 \times 10^{-5}$
4026	0.01175	0.00911	0.00030	$3.71 \times 10^{-5}$	$4.22 \times 10^{-5}$
4027	0.01157	0.00876	0.00030	$4.02 \times 10^{-5}$	$4.63 \times 10^{-5}$
4028	0.01175	0.00881	0.00030	$4.14 \times 10^{-5}$	$4.78 \times 10^{-5}$
4029	0.01181	0.00926	0.00030	$3.57 \times 10^{-5}$	$4.03 \times 10^{-5}$
4030	0.01183	0.00910	0.00030	$3.80 \times 10^{-5}$	$4.34 \times 10^{-5}$
4031	0.01176	0.00896	0.00030	$3.94 \times 10^{-5}$	$4.51 \times 10^{-5}$
4032	0.01176	0.00883	0.00030	$4.12 \times 10^{-5}$	$4.76 \times 10^{-5}$
4033	0.01175	0.00869	0.00030	$4.30 \times 10^{-5}$	$5.00 \times 10^{-5}$
4034	0.01157	0.00836	0.00030	$4.59 \times 10^{-5}$	$5.40 \times 10^{-5}$
4035	0.01175	0.00853	0.00030	$4.53 \times 10^{-5}$	$5.33 \times 10^{-5}$
4036	0.01127	0.00851	0.00030	$4.05 \times 10^{-5}$	$4.67 \times 10^{-5}$
4037	0.01183	0.00879	0.00030	$4.24 \times 10^{-5}$	$4.92 \times 10^{-5}$
4038	0.01176	0.00877	0.00030	$4.20 \times 10^{-5}$	$4.87 \times 10^{-5}$
4039	0.01176	0.00851	0.00030	$4.58 \times 10^{-5}$	$5.39 \times 10^{-5}$
4040	0.01175	0.00840	0.00030	$4.72 \times 10^{-5}$	$5.58 \times 10^{-5}$
4041	0.01157	0.00809	0.00030	$4.98 \times 10^{-5}$	$5.95 \times 10^{-5}$
4042	0.01175	0.00815	0.00030	$5.06 \times 10^{-5}$	$6.08 \times 10^{-5}$

Table 4.7 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすVの影響  
(実験条件)

No.	V濃度 [mass%]	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$
				(cm <sup>3</sup> /min STP)		
4043	4.19	3.98	1873	708	193	901
4044	6.22	4.01	1873	679	198	877
4045	7.91	4.01	1873	717	198	915
4046	9.41	4.01	1873	700	200	900
4047	2.17	3.98	1923	676	202	879
4048	4.19	3.98	1923	708	193	901
4049	6.22	4.01	1923	679	198	877
4050	7.91	4.01	1923	717	198	915
4051	9.41	4.01	1923	700	200	900
4052	2.17	3.98	1973	676	202	879
4053	4.19	3.98	1973	708	193	901
4054	6.22	4.01	1973	679	198	877
4055	7.91	4.01	1973	717	198	915
4056	9.41	4.01	1973	700	200	900
4057	2.17	3.98	2023	676	202	879
4058	4.19	3.98	2023	708	193	901
4059	6.22	4.01	2023	679	198	877
4060	7.91	4.01	2023	717	198	915
4061	9.41	4.01	2023	700	200	900

Table 4.8 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすVの影響  
(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
4043	0.01275	0.00962	0.00030	$4.23 \times 10^{-5}$	$4.88 \times 10^{-5}$
4044	0.01267	0.00875	0.00030	$5.14 \times 10^{-5}$	$6.18 \times 10^{-5}$
4045	0.01267	0.00842	0.00030	$5.82 \times 10^{-5}$	$7.13 \times 10^{-5}$
4046	0.01272	0.00804	0.00030	$6.29 \times 10^{-5}$	$7.90 \times 10^{-5}$
4047	0.01274	0.00990	0.00030	$3.76 \times 10^{-5}$	$4.26 \times 10^{-5}$
4048	0.01274	0.00932	0.00030	$4.64 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-5}$
4049	0.01268	0.00852	0.00030	$5.46 \times 10^{-5}$	$6.66 \times 10^{-5}$
4050	0.01265	0.00806	0.00030	$6.30 \times 10^{-5}$	$7.88 \times 10^{-5}$
4051	0.01272	0.00756	0.00030	$6.93 \times 10^{-5}$	$8.95 \times 10^{-5}$
4052	0.01277	0.00960	0.00030	$4.18 \times 10^{-5}$	$4.83 \times 10^{-5}$
4053	0.01270	0.00887	0.00030	$5.21 \times 10^{-5}$	$6.24 \times 10^{-5}$
4054	0.01268	0.00827	0.00030	$5.79 \times 10^{-5}$	$7.16 \times 10^{-5}$
4055	0.01265	0.00778	0.00030	$6.69 \times 10^{-5}$	$8.51 \times 10^{-5}$
4056	0.01272	0.00732	0.00030	$7.25 \times 10^{-5}$	$9.52 \times 10^{-5}$
4057	0.01276	0.00935	0.00030	$4.50 \times 10^{-5}$	$5.25 \times 10^{-5}$
4058	0.01270	0.00869	0.00030	$5.45 \times 10^{-5}$	$6.59 \times 10^{-5}$
4059	0.01270	0.00804	0.00030	$6.11 \times 10^{-5}$	$7.67 \times 10^{-5}$
4060	0.01278	0.00779	0.00030	$6.78 \times 10^{-5}$	$8.66 \times 10^{-5}$
4061	0.01272	0.00721	0.00030	$7.41 \times 10^{-5}$	$9.79 \times 10^{-5}$

Table 4.9 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすCrの影響  
(実験条件) その1

No.	Cr濃度 [mass%]	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$
				(cm <sup>3</sup> /min STP)		
4062	4.63	3.98	1823	692	181	873
4063	6.89	3.98	1823	698	153	852
4064	2.34	3.98	1873	699	200	900
4065	4.63	3.98	1873	736	176	913
4066	6.89	3.98	1873	698	177	876
4067	9.68	3.98	1873	691	194	885
4068	11.7	3.98	1873	716	193	909
4069	14.2	3.98	1873	736	193	929
4070	19.2	3.98	1873	848	98	946
4071	27.2	3.98	1873	789	96	885
4072	35.1	3.98	1873	848	95	944
4073	44.0	3.98	1873	912	95	1008
4074	48.9	3.98	1873	841	100	940
4075	57.2	3.98	1873	867	96	963
4076	2.34	3.98	1923	699	200	900
4077	4.63	3.98	1923	731	178	909
4078	6.89	3.98	1923	698	177	876
4079	9.68	3.98	1923	691	194	885
4080	11.7	3.98	1923	716	193	909
4081	14.2	3.98	1923	735	193	928
4082	19.2	3.98	1923	848	99	947
4083	27.2	3.98	1923	789	96	885
4084	35.1	3.98	1923	848	95	944
4085	44.0	3.98	1923	912	95	1008
4086	48.9	3.98	1923	841	101	941
4087	57.2	3.98	1923	867	96	963

Table 4.10 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすCrの影響  
(実験条件) その2

No.	Cr 濃度 [mass%]	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	$\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> /min STP)
4088	2.34	3.98	1973	699	200	900
4089	4.63	3.98	1973	716	186	902
4090	6.89	3.98	1973	701	182	883
4091	9.68	3.98	1973	691	194	885
4092	11.7	3.98	1973	716	193	909
4093	14.2	3.98	1973	735	193	928
4094	19.2	3.98	1973	848	99	947
4095	27.2	3.98	1973	789	96	885
4096	35.1	3.98	1973	848	95	944
4097	44.0	3.98	1973	912	100	1012
4098	48.9	3.98	1973	841	95	936
4099	57.2	3.98	1973	867	96	963
4100	2.34	3.98	2023	699	200	900
4101	4.63	3.98	2023	715	191	906
4102	6.89	3.98	2023	698	185	883
4103	9.68	3.98	2023	691	194	885
4104	11.7	3.98	2023	716	193	909
4105	14.2	3.98	2023	732	193	925
4106	19.2	3.98	2023	833	99	932
4107	27.2	3.98	2023	789	96	885
4108	35.1	3.98	2023	848	95	944
4109	44.0	3.98	2023	912	95	1008
4110	48.9	3.98	2023	841	99	939
4111	57.2	3.98	2023	867	96	963

Table 4.11 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすCrの影響  
(実験結果) その1

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
4062	0.01271	0.01057	0.00030	$2.82 \times 10^{-5}$	$3.09 \times 10^{-5}$
4063	0.01274	0.01049	0.00030	$2.88 \times 10^{-5}$	$3.18 \times 10^{-5}$
4064	0.01119	0.00931	0.00023	$2.88 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-5}$
4065	0.01271	0.01060	0.00030	$2.91 \times 10^{-5}$	$3.19 \times 10^{-5}$
4066	0.01274	0.01032	0.00030	$3.18 \times 10^{-5}$	$3.54 \times 10^{-5}$
4067	0.01109	0.00891	0.00023	$3.33 \times 10^{-5}$	$3.72 \times 10^{-5}$
4068	0.01129	0.00924	0.00023	$3.15 \times 10^{-5}$	$3.48 \times 10^{-5}$
4069	0.01129	0.00891	0.00023	$3.75 \times 10^{-5}$	$4.22 \times 10^{-5}$
4070	0.01134	0.00875	0.00023	$4.13 \times 10^{-5}$	$4.70 \times 10^{-5}$
4071	0.01134	0.00804	0.00023	$4.91 \times 10^{-5}$	$5.83 \times 10^{-5}$
4072	0.01123	0.00796	0.00023	$5.25 \times 10^{-5}$	$6.24 \times 10^{-5}$
4073	0.01106	0.00708	0.00022	$6.92 \times 10^{-5}$	$8.62 \times 10^{-5}$
4074	0.01122	0.00677	0.00023	$7.12 \times 10^{-5}$	$9.13 \times 10^{-5}$
4075	0.01133	0.00636	0.00023	$8.07 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-4}$
4076	0.01119	0.00884	0.00023	$3.61 \times 10^{-5}$	$4.07 \times 10^{-5}$
4077	0.01271	0.01014	0.00030	$3.52 \times 10^{-5}$	$3.95 \times 10^{-5}$
4078	0.01274	0.00974	0.00030	$3.94 \times 10^{-5}$	$4.51 \times 10^{-5}$
4079	0.01109	0.00844	0.00023	$4.04 \times 10^{-5}$	$4.63 \times 10^{-5}$
4080	0.01129	0.00876	0.00023	$3.90 \times 10^{-5}$	$4.42 \times 10^{-5}$
4081	0.01129	0.00832	0.00023	$4.66 \times 10^{-5}$	$5.43 \times 10^{-5}$
4082	0.01134	0.00817	0.00023	$5.06 \times 10^{-5}$	$5.96 \times 10^{-5}$
4083	0.01134	0.00733	0.00023	$5.98 \times 10^{-5}$	$7.42 \times 10^{-5}$
4084	0.01123	0.00727	0.00023	$6.36 \times 10^{-5}$	$7.89 \times 10^{-5}$
4085	0.01103	0.00613	0.00022	$8.55 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$
4086	0.01122	0.00590	0.00023	$8.53 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-4}$
4087	0.01133	0.00612	0.00023	$8.45 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$

Table 4.12 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすCrの影響  
(実験結果) その2

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{eq}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
4088	0.01119	0.00839	0.00023	$4.30 \times 10^{-5}$	$4.97 \times 10^{-5}$
4089	0.01271	0.00966	0.00030	$4.14 \times 10^{-5}$	$4.75 \times 10^{-5}$
4090	0.01274	0.00924	0.00030	$4.64 \times 10^{-5}$	$5.45 \times 10^{-5}$
4091	0.01109	0.00792	0.00023	$4.83 \times 10^{-5}$	$5.71 \times 10^{-5}$
4092	0.01129	0.00822	0.00023	$4.72 \times 10^{-5}$	$5.52 \times 10^{-5}$
4093	0.01129	0.00771	0.00023	$5.62 \times 10^{-5}$	$6.78 \times 10^{-5}$
4094	0.01134	0.00763	0.00023	$5.92 \times 10^{-5}$	$7.20 \times 10^{-5}$
4095	0.01134	0.00659	0.00023	$7.08 \times 10^{-5}$	$9.24 \times 10^{-5}$
4096	0.01123	0.00673	0.00023	$7.22 \times 10^{-5}$	$9.29 \times 10^{-5}$
4097	0.01098	0.00544	0.00022	$9.74 \times 10^{-5}$	$1.37 \times 10^{-4}$
4098	0.01122	0.00497	0.00023	$9.95 \times 10^{-5}$	$1.47 \times 10^{-4}$
4099	0.01133	0.00532	0.00023	$9.76 \times 10^{-5}$	$1.41 \times 10^{-4}$
4100	0.01119	0.00796	0.00023	$4.96 \times 10^{-5}$	$5.88 \times 10^{-5}$
4101	0.01271	0.00920	0.00030	$4.79 \times 10^{-5}$	$5.64 \times 10^{-5}$
4102	0.01274	0.00865	0.00030	$5.43 \times 10^{-5}$	$6.58 \times 10^{-5}$
4103	0.01109	0.00748	0.00023	$5.50 \times 10^{-5}$	$6.68 \times 10^{-5}$
4104	0.01129	0.00774	0.00023	$5.46 \times 10^{-5}$	$6.58 \times 10^{-5}$
4105	0.01129	0.00715	0.00023	$6.48 \times 10^{-5}$	$8.12 \times 10^{-5}$
4106	0.01134	0.00719	0.00023	$6.52 \times 10^{-5}$	$8.17 \times 10^{-5}$
4107	0.01134	0.00593	0.00023	$8.05 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-4}$
4108	0.01123	0.00614	0.00023	$8.17 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-4}$
4109	0.01109	0.00523	0.00022	$1.02 \times 10^{-4}$	$1.46 \times 10^{-4}$
4110	0.01122	0.00403	0.00023	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.87 \times 10^{-4}$
4111	0.01133	0.00413	0.00023	$1.17 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-4}$



## 第 5 章

# 溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす O、Se、Te の影響

### 5.1 緒言

溶鉄中への窒素の溶解及び脱離反応速度に及ぼす酸素の影響は非常に大きく、濃度の増加に伴い反応速度を著しく低下させる。そのため Figure 1.1 に示したように多くの測定者によって、反応速度が酸素の関数として調べられてきた。しかしながらその多くは酸素濃度 0.0050~0.1mass% の範囲で調べられたものであり、0.0050mass% 以下の低酸素濃度域まで酸素濃度依存性を調べたものは原島ら<sup>5-1)</sup>による減圧下における脱窒速度の測定などに限られ、数少ない。また Se、Te は酸素よりもさらに強い表面活性元素であり、反応速度に及ぼす影響も大きいと考えられる。しかしながらその影響を調べたものは定圧 Sieverts 法による Mowers ら<sup>5-2)</sup>の測定及び炭素飽和溶鉄に対する月橋ら<sup>5-3)</sup>の測定に限られ、十分に知られていない。またこれら表面活性元素はメタル表面上における吸着サイトを占有することにより窒素の吸着及び解離反応を直接妨害するものと考えられ、速度定数のこれら表面活性元素濃度依存性は窒素の溶解及び脱離の化学反応の律速過程

(吸着、解離など)を見極める上でも有用な情報となる。

本章では表面活性元素であるO、Se、Teの窒素の溶解反応速度に及ぼす影響について調べ、その影響を考慮に入れたモデルにより溶解及び脱離反応における律速過程について検討を行った。

## 5.2 実験結果

1973Kにおける速度定数の酸素濃度依存性を Figure 5.1に示す。酸素濃度のプロットには実験後の試料の分析値を用いた。Figure 5.1には第3章で示した1873Kでの酸素濃度0.0010mass%における速度定数を併せて示した。窒素の溶解反応速度は酸素濃度が増加するにつれて小さくなり、酸素濃度約0.01mass%における速度定数は約 $1 \times 10^{-5} (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ であった。Figure 5.1中に点線(model 1)及び実線(model 2)で示した曲線は、次節で述べる酸素の濃度の影響をモデル化した式の中の変数を、本測定データを用いて決定し描いた曲線である。1873Kにおいて原島ら<sup>5-1)</sup>が減圧下で測定した脱窒反応速度より、(5.2)式で与えられる平衡定数<sup>5-4)</sup>を用いて溶解反応速度定数を算出した結果、およびBan-yaら<sup>5-5)</sup>が示した脱窒反応の速度定数式を同様に溶解反応の速度定数式に換算した値をFigure 5.1に併せて示す。

$$N_2(\text{g}) = 2N(\text{mass\% in Fe}) \quad (5.1)$$

$$\log K_{(5.1)} = -\frac{1036}{T} - 2.126 \quad (5.2)$$

酸素濃度0.0010mass%において、1973Kにおける速度定数は1873Kでの値の約1.2倍である。したがって測定温度の違いを考慮に入れても本測定結果は原島らのデータからの推定値とおよそ一致し、酸素濃度0.015mass%以下の低酸素濃度域では萬谷らのデータからの推定値よりも大きい。これまで減圧下で測定される脱窒反応速度が常圧下での測定値よりも大きいことから、常圧ではメタル表面上からの脱着が律速であるのに対し、減圧下ではメタル表面上での結合が律速になる<sup>5-6)</sup>、または反応機構自身が外圧の影響を受けるのではないかと<sup>5-7)</sup>と推測さ

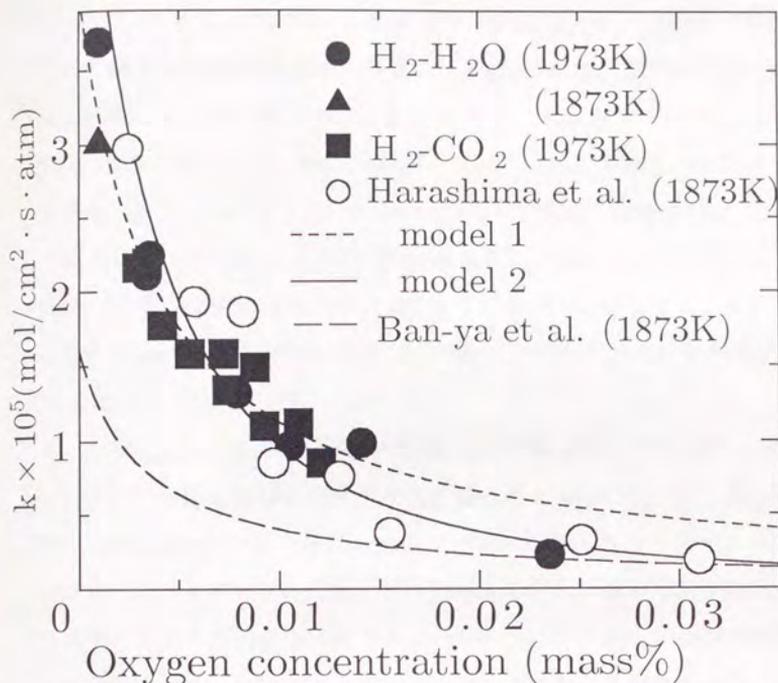


Figure 5.1 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の酸素濃度依存性

れていた。しかしながら本測定は常圧下において測定したものであるが減圧下での測定値とおよそ一致しており、外圧によって律速過程は変化しないと考えられる。これまでの常圧下での測定値は酸素濃度が高い領域に多く、低酸素濃度においては数少ないこと、酸素濃度が低くなるにつれて界面化学反応速度が大きくなり、物質移動の影響を受けるため見かけ上測定値が小さくなる等の理由で一致していなかったと考えられる。

1973Kにおける速度定数のSe、Te濃度依存性をそれぞれFigure 5.2、

Figure 5.3に示す。測定中Se、Teの蒸発が起こるため、(実験後の試料の分析濃度)/(初期添加量から計算される濃度)の値は添加元素濃度が大きくなるにつれ小さくなり、Se、Teそれぞれに対して0.40~0.93、0.15~0.29であったが、Se、Te濃度のプロットには実験後の試料の分析値を用いた。1873KにおいてMowersら<sup>5-2)</sup>が定圧Sieverts法によって測定した値をFigure 5.2及びFigure 5.3に、1723KにおいてTsukihashiら<sup>5-3)</sup>が同位体交換反応法によって炭素飽和溶鉄に対して測定した値をFigure 5.3に併せて示す。また既往のデータとの比較のため、Te濃度依存性は速度定数を対数プロットしたのもFigure 5.4に示した。速度定数は少量のSe、Teの添加によって急激に小さくなり、これらの元素が反応を妨げる効果が非常に強いことが分かる。また本測定結果はMowersらの値とほぼ一致しているが温度の差を考慮すると本測定値の方が小さいといえる。なおTsukihashiらの値と本測定値の差は温度の影響のため直接比較できない。また図中に示した曲線は酸素の場合と同じく、次節で述べるモデル式中的変数を本測定データを用いて決定し、描いたものである。

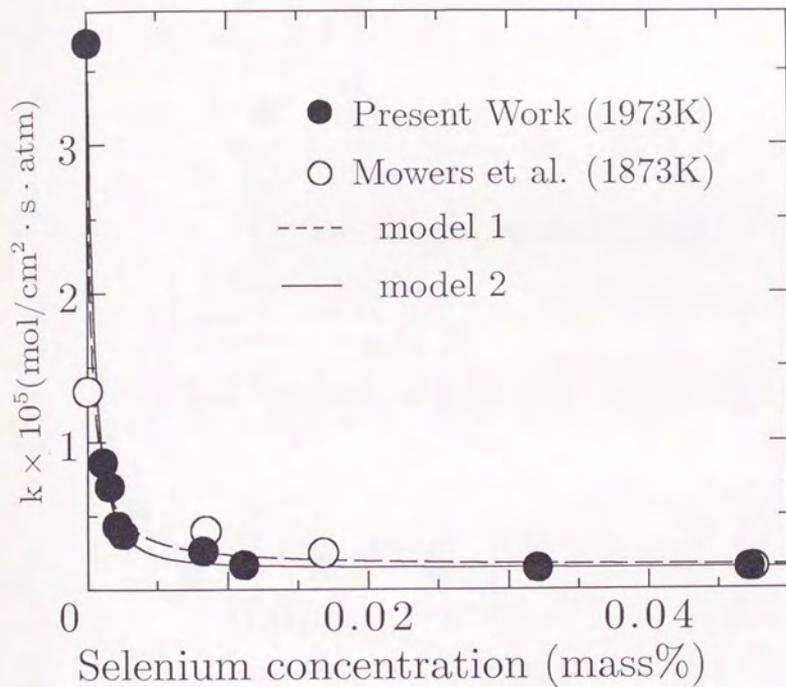


Figure 5.2 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数のSe濃度依存性

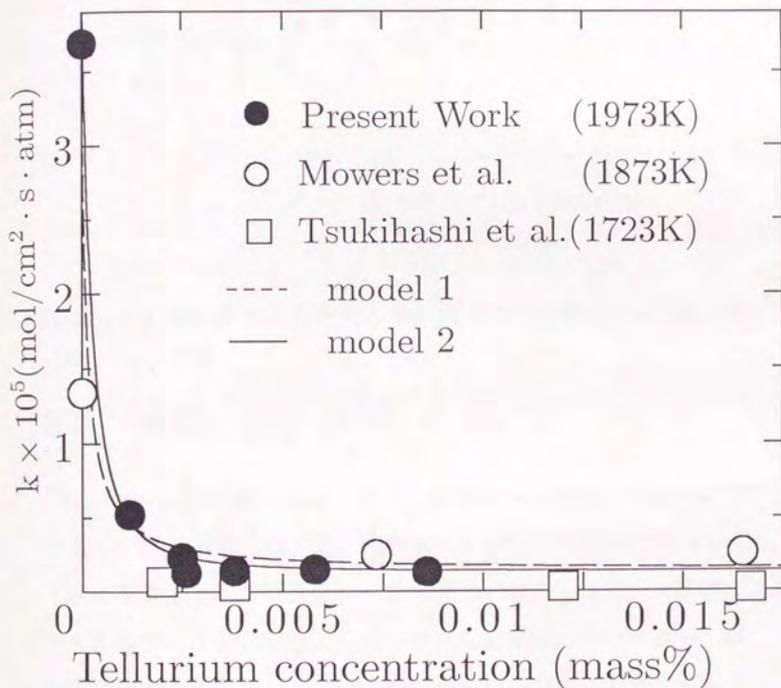


Figure 5.3 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数の Te 濃度依存性

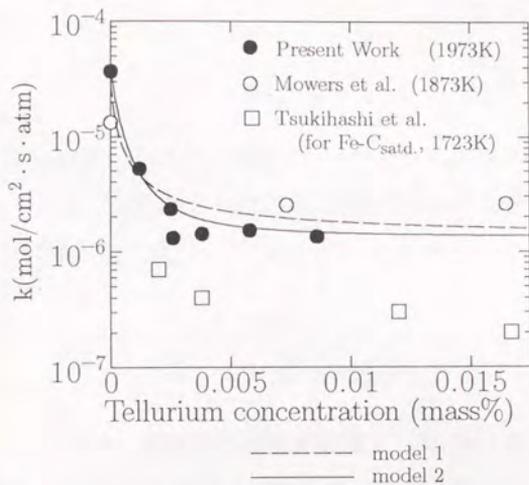


Figure 5.4 溶鉄に対する窒素の溶解反応速度定数のTe濃度依存性 (対数プロット)

### 5.3 考察

O、Se、Teは少量の添加で著しく溶鉄中への窒素の溶解反応速度を小さくする。前章において、合金元素が窒素との親和力の大小によってメタル表面上における空サイト活量  $a_{\square}$  を変化させ、反応速度に影響を及ぼすことを示した。しかしながら本測定においてはO、Se、Te濃度が非常に低く、これらの元素の窒素との親和力の絶対値もそれほど大きくないことからこの影響は無視できると考えられる。したがってこれらの元素、O、Se、Teが溶鉄中で表面活性であるため直接窒素の吸着サイトを占有することにより窒素の溶解反応を妨げると考える。理想的な場合、メタル表面上における空サイト活量  $a_{\square}$  は(5.3)式で与

えられる。

$$a_{\square} = 1 - \theta_i \quad (5.3)$$

$\theta_i$ は表面活性元素*i*(*i*: O, Se, Te)によって占められているサイトの割合である。一方、Langmuirの理想等温吸着を仮定すると $K_i$ を溶質*i*の吸着係数(吸着平衡定数)として(5.5)式が成立する<sup>5-7)</sup>

$$\square + i = \square_i \quad (5.4)$$

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = K_i a_i \approx K_i [\text{mass \% } i] \quad (5.5)$$

前章において窒素の溶解反応の律速段階として(5.6)式、(5.7)式の2段階を考え、それぞれが律速段階の場合の速度定数は空サイト活量の関数として(5.8)式、(5.9)式で表されることを示した。



$$k = k_{(5.6)f} a_{\square} \quad (5.8)$$

$$k = k_{(5.7)f} K_{(5.6)} a_{\square}^2 \quad (5.9)$$

(5.3)式及び(5.5)式を用いると(5.8)式、(5.9)式はそれぞれ(5.11)式、(5.13)式のように書き表される。

$$k = k_{(5.6)f}(1 - \theta_i) \quad (5.10)$$

$$= \frac{k_{(5.6)f}}{(1 + K_i [\text{mass \% } i])} \quad (5.11)$$

$$k = k_{(5.7)f} K_{(5.6)} (1 - \theta_i)^2 \quad (5.12)$$

$$= \frac{k_{(5.7)f} K_{(5.6)}}{(1 + K_i [\text{mass \% } i])^2} \quad (5.13)$$

したがって、溶質濃度の増加にともなう反応速度定数の変化が(5.11)式、(5.13)式のどちらによく合うかを調べることによって律速段階の予測ができると期待される。そこで(5.11)式、(5.13)式に基づいて実験結果を整理し、以下のように $k_{(5.6)f}$ 、 $k_{(5.7)f}K_{(5.6)}$ 、 $K_i$ の値を定めた。

窒素ガスがメタル表面上に吸着する過程が律速の場合((5.6)式が律速段階であり速度定数が(5.11)式で書き表される場合(model 1))

(5.11)式を変形することにより、酸素に関して(5.14)式が成立する。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{(5.6)f}} + \frac{K_O}{k_{(5.6)f}} [\text{mass \% O}] \quad (5.14)$$

(5.14)式より横軸に酸素濃度、縦軸に速度定数の逆数をとると直線関係となり、その傾きとy切片から $k_{(5.6)f}$ (純鉄に対する速度定数 $k^\circ$ )、酸素の吸着係数 $K_O$ が求められる。実験結果をFigure 5.5に示す。測定データの回帰直線より、 $k_{(5.6)f}(=k^\circ) = 4.04 \times 10^{-5}$ 、 $K_O = 258$ と計算された。したがって速度定数は(5.15)式で表される。なお酸素濃度0.0235mass%における測定点は明らかに直線から外れるため、回帰するデータからは除いた。

$$k = \frac{4.04 \times 10^{-5}}{(1 + 258[\text{mass \% O}])} \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}) \quad (5.15)$$

Se、Teの依存性に関しては測定時のメタル中酸素濃度(0.0015mass%)及び高濃度側で速度定数がゼロにはならず、測定値はある一定の値に近づくresidual rate現象<sup>5-3)5-8)</sup>がみられることを考慮して、(5.16)式に基づき $K_O[\text{mass \% O}] = 258 \times 0.0015 = 0.39$ と計算した(5.17)式を用いた。

$$k = \frac{k^\circ}{(1 + K_O[\text{mass \% O}] + K_i[\text{mass \% i}])} + k' \quad (5.16)$$

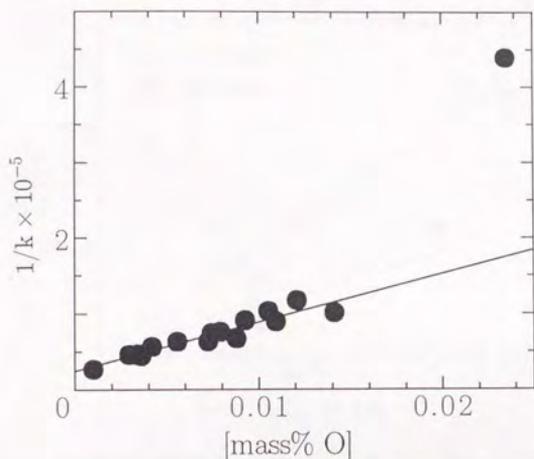


Figure 5.5 1973Kにおける (5.14) 式に基づく溶鉄中酸素濃度と速度定数の逆数の関係

$$= \frac{k^{\circ}}{(1.39 + K_i[\text{mass\% } i])} + k' \quad (5.17)$$

ここで  $k'$  は residual rate を表し、実測値より Se、Te それぞれに対して  $1.46 \times 10^{-6}$ 、 $1.34 \times 10^{-6}$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$ ) である。(5.17) 式を変形すると (5.18) 式を得る。

$$\frac{k - k'}{k^{\circ} - 1.39(k - k')} = \frac{1}{K_i} \frac{1}{[\text{mass\% } i]} \quad (5.18)$$

したがって  $(k - k') / (k^{\circ} - 1.39(k - k'))$  を Se、Te 濃度の逆数に対してプロットすると、原点を通る直線の傾きから Se、Te の吸着係数が求められる。(5.18) 式に基づいてプロットした結果を Figure 5.6 に示す。ただし  $k^{\circ}$  の値は先に求めた  $4.04 \times 10^{-5}$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$ ) を用いた。Figure 5.6 に描いた直線より  $K_{\text{Se}}$ 、 $K_{\text{Te}}$  の値はそれぞれ 4190、9200 と計算される。

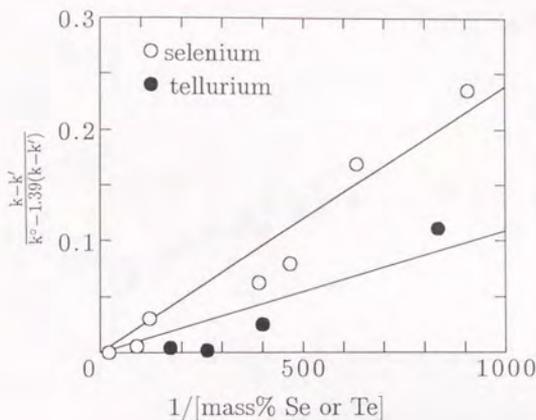


Figure 5.6 1973Kにおける(5.18)式に基づくSe、Te濃度の逆数と  $(k - k') / (k^\circ - 1.39(k - k'))$  の関係

メタル表面上に吸着した窒素分子が解離する過程が律速の場合((5.7)式が律速段階であり速度定数が(5.13)式で書き表される場合(model 2))

酸素に関して(5.13)式を先と同様に変形すると(5.19)式となる。

$$\frac{1}{\sqrt{k}} = \frac{1}{\sqrt{k_{(5.7)r}K_{(5.6)}}} + \frac{K_O}{\sqrt{k_{(5.7)r}K_{(5.6)}}} [\text{mass \% O}] \quad (5.19)$$

(5.19)式に従って横軸に[ $\text{mass \% O}$ ]、縦軸に  $1/\sqrt{k}$  をとり測定データをFigure 5.7にプロットした。測定データの回帰直線の傾きとy切片より、 $k_{(5.7)r}K_{(5.6)} (= k^\circ) = 5.76 \times 10^{-5}$ 、 $K_O = 144$  と計算され速度定数は(5.20)式で表される。

$$k = \frac{5.76 \times 10^{-5}}{(1 + 144[\text{mass \% O}])^2} \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}) \quad (5.20)$$

Se、Te依存性に関しても同様に、(5.21)式に基づき測定時のメタル中

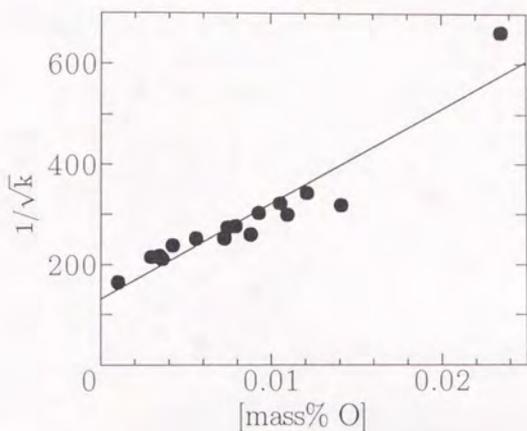


Figure 5.7 1973Kにおける(5.19)式に基づく酸素濃度と $1/\sqrt{k}$ の関係  
酸素濃度及びresidual rateを考慮した(5.22)式を用いた。

$$k = \frac{k^{\circ}}{(1 + K_O[\text{mass \% O}] + K_i[\text{mass \% i}])^2} + k' \quad (5.21)$$

$$= \frac{k^{\circ}}{(1.22 + K_i[\text{mass \% i}])^2} + k' \quad (5.22)$$

(5.22)式を変形すると(5.23)式を得る。

$$\frac{\sqrt{k - k'}}{\sqrt{k^{\circ}} - 1.22\sqrt{k - k'}} = \frac{1}{K_i} \frac{1}{[\text{mass \% i}]} \quad (5.23)$$

先に決定した $k^{\circ} = 5.76 \times 10^{-5}$  (mol/cm<sup>2</sup>·s·atm)を用い、(5.23)式に基づいて測定データをFigure 5.8にプロットした。Figure 5.8の傾きより $K_{Se} = 1400$ 、 $K_{Te} = 2390$ と計算された。得られた吸着係数の値を文献値<sup>5-1)5-5)</sup>とともにTable 5.1に示し、決定した値を用いて描いた曲線をFigure 5.1、Figure 5.2、Figure 5.3中に示した。Figure 5.1、Figure 5.2、Figure 5.3に描いた線よりmodel 2の方が若干本測定結果のフィッティングが良いように見受けられるが、model 1を用いても

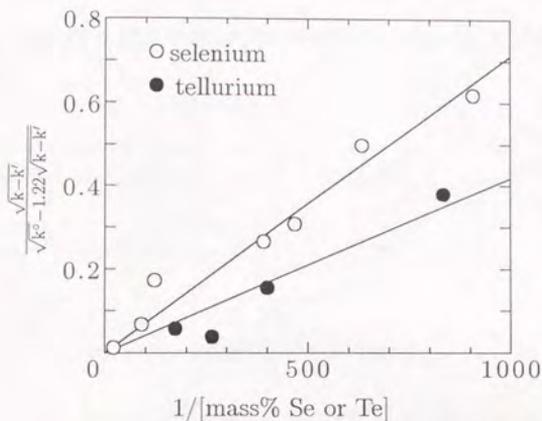


Figure 5.8 1973Kにおける(5.23)式に基づくSe、Te濃度の逆数と  $\frac{\sqrt{k-k'}}{\sqrt{k^0-1.22\sqrt{k-k'}}$  の関係

実測された速度定数をほぼ表すことができ(5.13)式のほうが適切であると断定することはできず、律速過程を決定することはできない。

溶質の吸着係数の値は表面張力の測定によっても求められ、メタル表面上における全てのサイトが同一であり、溶質*i*に対して同じ吸着エネルギーをもつと仮定した場合、その値は(5.24)式によって表面張力の低下と関係づけられている<sup>5-9)</sup>

$$\sigma^p - \sigma = RT\Gamma_i^0 \ln(1 + K_i a_i) \quad (5.24)$$

$\sigma$ 、 $\sigma^p$ 、 $\Gamma_i^0$ はそれぞれ鉄合金及び純鉄の表面張力、飽和しているときの溶質の表面濃度である。Keene<sup>5-10)</sup>によってまとめられている純鉄の表面張力及び荻野ら<sup>5-11)5-12)</sup>による表面張力に及ぼすO、Se、Teの影響の、1873Kにおける測定値をFigure 5.9に示した。これらの測定値を利用しそれぞれの元素に対する $\Gamma_i^0$ 、 $K_i$ の値を定数変化法によりもとめた。それぞれの元素に対して得られた式は(5.25)式、(5.26)式、(5.27)

Table 5.1 反応速度及び表面張力測定により得られる表面活性元素の吸着係数

	model	$K_O$	$K_S$	$K_{Se}$	$K_{Te}$
本測定 (1973K)	1	258		4190	9200
	2	144		1400	2390
Ban-ya ら (1873K)	1	300	130		
	2	37.1	6.8		
原島ら (1873K)	2	161	63.4		
荻野ら (1873K)	表面張力測定	126		927	1640

$$\text{model 1: } k = \frac{k^0}{(1 + K_i[\text{mass\% } i])} \quad \text{model 2: } k = \frac{k^0}{(1 + K_i[\text{mass\% } i])^2}$$

式で表される。

$$1873 - \sigma = 541 \ln(1 + 126[\text{mass\% O}]) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5.25)$$

$$1873 - \sigma = 207 \ln(1 + 927[\text{mass\% Se}]) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5.26)$$

$$1873 - \sigma = 215 \ln(1 + 1640[\text{mass\% Te}]) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5.27)$$

酸素に関しては、(5.28)式、(5.29)式によって示される式が文献<sup>5-7)5-13)</sup>に与えられている。

$$1890 - \sigma = 299 \ln(1 + 110[\text{mass\% O}]) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5.28)$$

$$1890 - \sigma = 247 \ln(1 + 170[\text{mass\% O}]) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5.29)$$

荻野らのデータを用いて求めた  $RTT_O^0$  の値 (541) は、(5.28)式、(5.29)式に示される値 (299、247) と比べ大きい。しかしながら吸着係数の値、 $K_O$  はおよそ一致している。表面張力の値から求めた O、Se、Te それぞれの吸着係数を Table 5.1 に、反応速度に及ぼす各元素の影響から求めた値とともに示す。model 2((5.13)式) に基づいて得られた吸着係

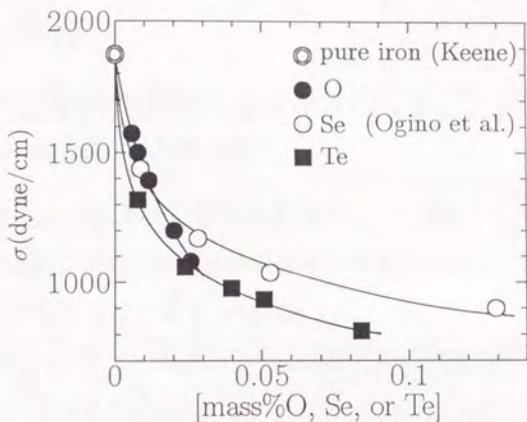


Figure 5.9 1873Kにおける表面張力の実測値

数の値が表面張力の測定から得られる吸着係数に比較的近い。近年、Belton<sup>5-7</sup>)は異なった吸着エネルギーをもった2種以上のサイトが実際には存在する可能性を指摘し、表面張力の実測値を2種のサイトを用いて適切に表すことができることを示している。この事実より吸着係数の値だけから断定することはできないが、メタル表面に吸着した窒素分子が解離する過程((5.5)式)を律速とする(5.13)式で表されるモデルが表面活性元素によって反応が妨げられる効果をより正しく表すと考えられる。

## 5.4 小括

溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼすO、Se、Teの影響を1973Kにおいて測定し以下の知見を得た。

- 0.015mass%以下の低酸素濃度域において測定した窒素の溶解反応の速度定数は、気相中物質移動の影響を低減した減圧下における脱離反応速度の測定から計算される値と一致し、Ban-yaらによって示されている常圧下での脱離反応速度定数式から得られる値よりも大きい。
- Se、Teは溶鉄中への窒素の溶解反応を著しく妨げる。その濃度依存性から求められた[mass%]基準の吸着係数 $K_O$ 、 $K_{Se}$ 、 $K_{Te}$ はそれぞれ144、1400、2390であった。
- 表面活性元素と窒素はメタル表面上の同一のサイトに吸着すると仮定し、メタル表面上に吸着した窒素分子が解離する過程を律速段階と考えたモデルが、表面活性元素によって反応が妨げられる効果をより正しく表すと考えられる。このことは得られた吸着係数が表面張力測定から求められる値とよく一致することより結論される。

文献

- 5-1) 原島和海、溝口庄三、梶岡博幸、坂倉勝利: 鉄と鋼、**73**(1987), pp.1559-1566.
- 5-2) R.G.Mowers and R.D.Pehlke: Metall.Trans., **1**(1970), pp.51-56.
- 5-3) F.Tsukihashi and R.J.Fruehan: Trans.ISIJ, **27**(1987), pp.858-865.
- 5-4) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, (1988), pp.21-26.[Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY]
- 5-5) S.Ban-ya, F.Ishii, Y.Iguchi and T.Nagasaka: Metall.Trans.B, **19B**(1988), pp.233-242.
- 5-6) T.Harada and D.Janke: Steel Research, **60**(1989), pp.337-342.
- 5-7) G.R.Belton: Metall.Trans.B, **24B**(1993), pp.241-258.
- 5-8) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall.Trans.B, **16B**(1985), pp.551-559.
- 5-9) G.R.Belton: Metall.Trans.B, **7B**(1976), pp.35-42.
- 5-10) B.J.Keene: Int.Mater.Rev., **38**(1993), pp.157-192.
- 5-11) 荻野和巳、原茂太、三輪隆、木本辰二: 鉄と鋼、**65**(1979), pp.2012-2021.
- 5-12) 荻野和巳、野城清、山瀬治: 鉄と鋼、**66**(1980), pp.179-185.
- 5-13) G.R.Belton: Can.Met.Quart., **21**(1982), pp. 137-45.

Table 5.2 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすO、Se、Teの影響(実験条件)

	No.	O、Se、Te濃度 [mass%]	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	V <sub>Ar</sub>	$\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> /min STP)
O	501	0.0034	3.98	1973	106	109	0	216
	502	0.0036	3.87	1973	202	98.1	381	682
	503	0.0079	3.91	1973	137	95.3	416	648
	504	0.0105	3.98	1973	109	114	0	223
	505	0.0141	3.91	1973	146	94.9	426	667
	506	0.0235	3.98	1973	96.5	104	0	201
Se	507	0.0011	3.91	1973	597	95.4	0	693
	508	0.0016	3.91	1973	603	95.4	0	698
	509	0.0021	3.98	1973	582	95.2	0	677
	510	0.0026	3.91	1973	621	95.3	0	716
	511	0.0083	3.91	1973	629	100	0	729
	512	0.0111	3.91	1973	611	103	0	714
	513	0.0321	3.91	1973	601	100	0	702
	514	0.0472	3.91	1973	651	95.2	0	747
Te	515	0.0012	3.98	1973	95.4	106	0	201
	516	0.0025	3.98	1973	96.7	94.9	0	192
	517	0.0026	3.98	1973	100	106	0	206
	518	0.0038	3.98	1973	100	102	0	202
	519	0.0058	3.98	1973	100	101	0	201
	520	0.0086	3.98	1973	107	95.2	0	202

Table 5.3 溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数に及ぼすO、Se、Teの影響(実験結果)

	No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し)	k(完全混合)
					(mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	
O	501	0.01056	0.00514	0.00022	$2.11 \times 10^{-5}$	$2.99 \times 10^{-5}$
	502	0.01064	0.00886	0.00022	$2.24 \times 10^{-5}$	$2.46 \times 10^{-5}$
	503	0.01061	0.00950	0.00022	$1.32 \times 10^{-5}$	$1.39 \times 10^{-5}$
	504	0.01047	0.00809	0.00022	$9.69 \times 10^{-6}$	$1.10 \times 10^{-5}$
	505	0.00834	0.00771	0.00022	$9.88 \times 10^{-6}$	$1.03 \times 10^{-5}$
	506	0.01081	0.01017	0.00022	$2.28 \times 10^{-6}$	$2.35 \times 10^{-6}$
Se	507	0.01097	0.01026	0.00022	$8.62 \times 10^{-6}$	$8.91 \times 10^{-6}$
	508	0.01097	0.01040	0.00022	$6.99 \times 10^{-6}$	$7.18 \times 10^{-6}$
	509	0.01134	0.01096	0.00022	$4.34 \times 10^{-6}$	$4.42 \times 10^{-6}$
	510	0.01097	0.01067	0.00022	$3.78 \times 10^{-6}$	$3.84 \times 10^{-6}$
	511	0.01097	0.01076	0.00022	$2.64 \times 10^{-6}$	$2.67 \times 10^{-6}$
	512	0.01097	0.01083	0.00022	$1.69 \times 10^{-6}$	$1.70 \times 10^{-6}$
	513	0.01097	0.01085	0.00022	$1.46 \times 10^{-6}$	$1.46 \times 10^{-6}$
	514	0.01088	0.01077	0.00022	$1.47 \times 10^{-6}$	$1.48 \times 10^{-6}$
Te	515	0.01144	0.00989	0.00022	$5.22 \times 10^{-6}$	$5.62 \times 10^{-6}$
	516	0.01137	0.01065	0.00022	$2.32 \times 10^{-6}$	$2.40 \times 10^{-6}$
	517	0.01140	0.01102	0.00022	$1.31 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-6}$
	518	0.01144	0.01102	0.00022	$1.42 \times 10^{-6}$	$1.44 \times 10^{-6}$
	519	0.01142	0.01097	0.00022	$1.51 \times 10^{-6}$	$1.54 \times 10^{-6}$
	520	0.01142	0.01102	0.00022	$1.34 \times 10^{-6}$	$1.36 \times 10^{-6}$

## 第4章

### 高齢者への要介護の予防と地域での生活 や要介護自身の影響

#### 6.1 概要

高齢者が要介護状態に至る原因は多岐にわたるが、その中でも特に重要視されているのが「認知症」である。認知症は、脳の機能障害によって記憶力や判断力などが低下し、日常生活に支障をきたす状態を指す。高齢者の認知症発症率は年々増加しており、社会問題として認識されている。また、高齢者の要介護状態に至る原因として「身体機能の低下」も挙げられる。身体機能の低下は、主に運動機能や感覚機能の低下によるもので、これもまた認知症と同様に高齢者の生活に大きな影響を及ぼす。地域での生活環境や社会参加の機会も、高齢者の要介護状態の予防に重要な役割を果たしている。地域での生活環境が充実しているほど、高齢者の生活満足度も高くなり、要介護状態のリスクも低くなる。また、社会参加の機会が多いほど、高齢者の認知機能や身体機能が維持され、要介護状態のリスクも低くなる。高齢者の要介護状態の予防には、認知症や身体機能の低下を早期に発見し、適切なケアを提供することが重要である。また、地域での生活環境を整え、社会参加の機会を増やすことも、高齢者の要介護状態の予防に有効である。

## 第 6 章

# 溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす窒素自身の影響

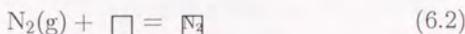
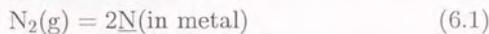
### 6.1 緒言

前章において表面活性元素である O、Se、Te によって窒素の溶鉄中への溶解反応が著しく妨げられることを示した。この現象はメタル表面上に吸着サイトを考え、これら表面活性元素がサイトを占有し窒素の吸着できるサイトの数を減らすことにより説明されたが、このとき窒素自身がサイトを占有することによる空サイトの減少量については考慮しなかった。事実、第 3 章で示した熔融純鉄に対する窒素の溶解反応速度の窒素分圧依存性では、速度定数は窒素分圧に関係なくほぼ一定であり、窒素自身による空サイトの減少は無視できた。

本章では Fe-Cr、Fe-V 合金中への窒素の溶解反応速度の窒素分圧依存性 ( $P_{N_2}=0.1\sim 0.9\text{atm}$ ) を測定し、溶解反応速度に及ぼす窒素自身の影響について調べた。

## 6.2 実験結果及び考察

前章において、(6.1)式で表される窒素の溶鉄中への溶解反応式を(6.2)式、(6.3)式、(6.4)式の3段階の素反応に分けて考えた場合、(6.3)式が律速過程であり、溶解反応の速度定数は空サイトの活量  $a_{\square}$  を用いて(6.5)式で表されることを示した。



$$k = k_{(6.3)\text{f}} K_{(6.2)} a_{\square}^2 \quad (6.5)$$

ここで  $k_{(6.3)\text{f}}$ 、 $K_{(6.2)}$  はそれぞれ(6.3)式の右向き反応速度定数、(6.2)式の平衡定数である。窒素自身の吸着による空サイトの減少分を考慮すると、空サイト活量は(6.6)式で表される。

$$a_{\square} = 1 - \theta_{\text{N}} - \theta_{\text{N}_2} \quad (6.6)$$

また(6.7)式、(6.9)式の関係を用い、 $\theta_{\text{N}}$ 、 $\theta_{\text{N}_2}$  を消去すると(6.6)式は(6.10)式となる。

$$K_{(6.2)} = \frac{\theta_{\text{N}_2}}{P_{\text{N}_2}(1 - \theta_{\text{N}} - \theta_{\text{N}_2})} \quad (6.7)$$

$$K_{(6.4)} = \frac{a_{\text{N}}^2(1 - \theta_{\text{N}} - \theta_{\text{N}_2})^2}{\theta_{\text{N}}^2} \quad (6.8)$$

$$= \frac{K_{(6.1)} P_{\text{N}_2} (1 - \theta_{\text{N}} - \theta_{\text{N}_2})^2}{\theta_{\text{N}}^2} \quad (6.9)$$

$$a_{\square} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_{(6.1)}}{K_{(6.4)}}} \sqrt{P_{N_2}} + K_{(6.2)} P_{N_2}} \quad (6.10)$$

したがって、速度定数は(6.11)式で与えられる。

$$k = \frac{k_{(6.3)} r K_{(6.2)}}{(1 + \sqrt{\frac{K_{(6.1)}}{K_{(6.4)}}} \sqrt{P_{N_2}} + K_{(6.2)} P_{N_2})^2} \quad (6.11)$$

したがって厳密にN及びN<sub>2</sub>の吸着を考慮すると、分母には $\sqrt{P_{N_2}}$ 、 $P_{N_2}$ の両方の依存項が現れる。しかしながらN<sub>2</sub>の吸着はNの吸着に比べて少ないと考えられるので、ここではN<sub>2</sub>の吸着を無視した(6.13)式にしたがって結果を整理した。

$$k = k_{(6.3)} r K_{(6.2)} (1 - \theta_N)^2 \quad (6.12)$$

$$= \frac{k_{(6.3)} r K_{(6.2)}}{(1 + K_N \sqrt{P_{N_2}})^2} \quad (6.13)$$

ここでK<sub>N</sub>は $\sqrt{P_{N_2}}$ 基準の窒素の吸着係数で(6.11)式における $\sqrt{\frac{K_{(6.1)}}{K_{(6.4)}}}$ に対応する。(6.13)式を変形することにより、(6.14)式が成立する。

$$\frac{1}{\sqrt{k}} = \frac{1}{\sqrt{k_{(6.3)} r K_{(6.2)}}} + \frac{K_N}{\sqrt{k_{(6.3)} r K_{(6.2)}}} \sqrt{P_{N_2}} \quad (6.14)$$

(6.14)式より横軸に窒素分圧の平方根( $\sqrt{P_{N_2}}$ )、縦軸に速度定数の平方根の逆数( $\frac{1}{\sqrt{k}}$ )をとると直線関係となり、その傾きとy切片から $k_{(6.3)} r K_{(6.2)}$ (仮定の $P_{N_2}=0$ における速度定数)、 $\sqrt{P_{N_2}}$ 基準の窒素の吸着係数K<sub>N</sub>が求められる。0~60mass%Cr(1873K)、60mass%Cr(1973K)及び、6.2、12mass%V(1973K)において測定した速度定数の窒素分圧依存性( $P_{N_2}=0.1\sim 0.9\text{atm}$ )を(6.14)式にしたがってそれぞれFigure 6.1、Figure 6.2に示す。Figure 6.1、Figure 6.2中に描いた測定データの回帰直線より得られた、 $k_{(6.3)} r K_{(6.2)}$ 、K<sub>N</sub>の値をTable 6.1に、Fe-Cr、Fe-V合金に

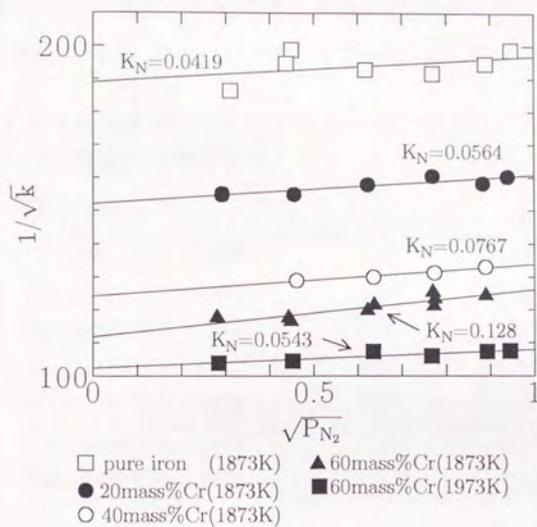


Figure 6.1 (6.14) 式に基づく  $\sqrt{P_{N_2}}$  と Fe-Cr 合金に対する  $1/\sqrt{k}$  の関係

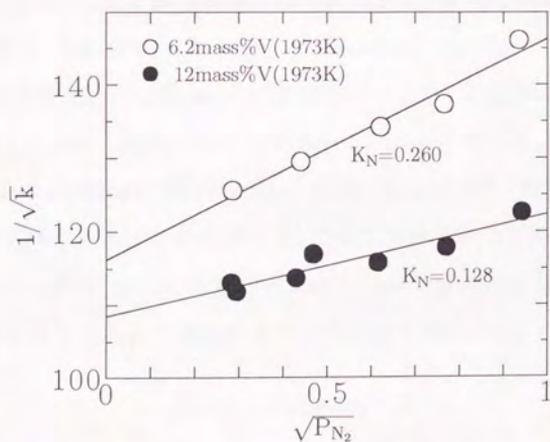


Figure 6.2 (6.14) 式に基づく  $\sqrt{P_{N_2}}$  と Fe-V 合金に対する  $1/\sqrt{k}$  の関係

対する速度定数の窒素分圧依存性をそれぞれ Figure 6.3、Figure 6.4 に示す。Figure 6.3、Figure 6.4 中には Table 6.1 に示した  $k_{(6.3)f}K_{(6.2)}$ 、

Table 6.1 本実験結果より得られた仮定の  $P_{N_2}=0$  における速度定数及び  $\sqrt{P_{N_2}}$  基準の窒素の吸着係数  $K_N$

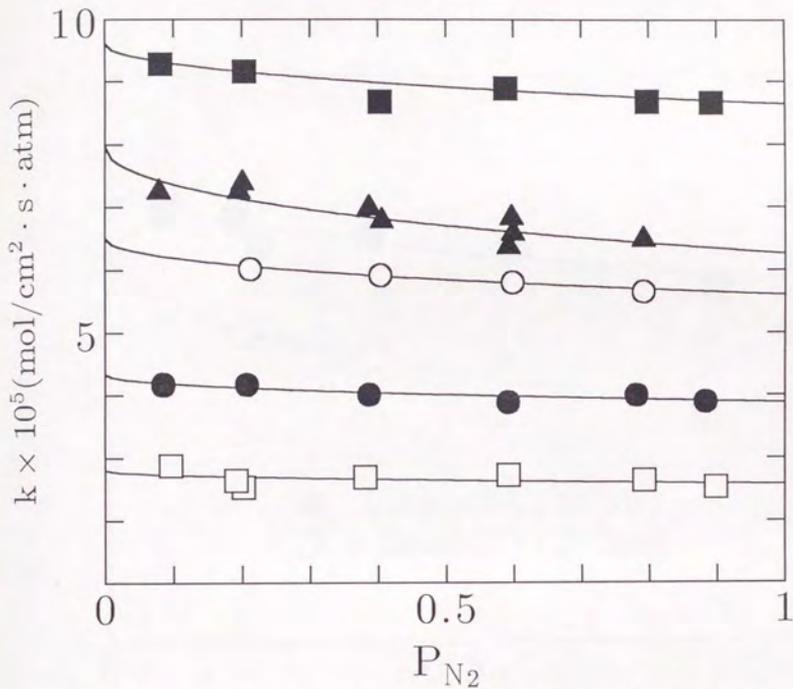
メタル組成	温度 (K)	$k_{(6.3)f}K_{(6.2)} \times 10^5$	$K_N$
純鉄	1873	2.80	0.0419
20mass%Cr	1873	4.33	0.0564
40mass%Cr	1873	6.50	0.0767
60mass%Cr	1873	7.97	0.128
60mass%Cr	1973	9.61	0.0543
6.2mass%V	1973	7.43	0.260
12mass%V	1973	8.57	0.128

$K_N$  の値を用いて描いた曲線も示した。

Fe-Cr 合金では Cr 濃度の増加につれて  $K_N$  の値は増加する傾向にあり、1873K では純鉄で 0.0419 から Fe-60mass%Cr 合金で 0.128 となる。また Fe-V 合金における  $K_N$  の値はさらに大きく、1973K、6.2mass%V において 0.260 と純鉄のときの約 6 倍であった。1873K、純鉄の場合に得られた吸着係数の値 ( $K_N=0.0419$ ) を、(6.16) 式<sup>(6-1)</sup>を用いて (6.17) 式で表される [mass% N] 基準の  $K'_N$  の値に換算すると 0.916 であり、前章で求めた酸素 (1973K において 144) に比べて無視できるほど小さく、窒素は溶鉄中であまり表面活性ではないことがわかる。

$$N_2(g) = 2N(\text{mass\% in Fe}) \quad (6.15)$$

$$\log K_{(6.15)} = -\frac{1036}{T} - 2.126 \quad (6.16)$$



- 60mass%Cr(1973K)    ● 20mass%Cr(1873K)  
 ▲ 60mass%Cr(1873K)    □ pure iron (1873K)  
 ○ 40mass%Cr(1873K)

Figure 6.3 Fe-Cr 合金中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性

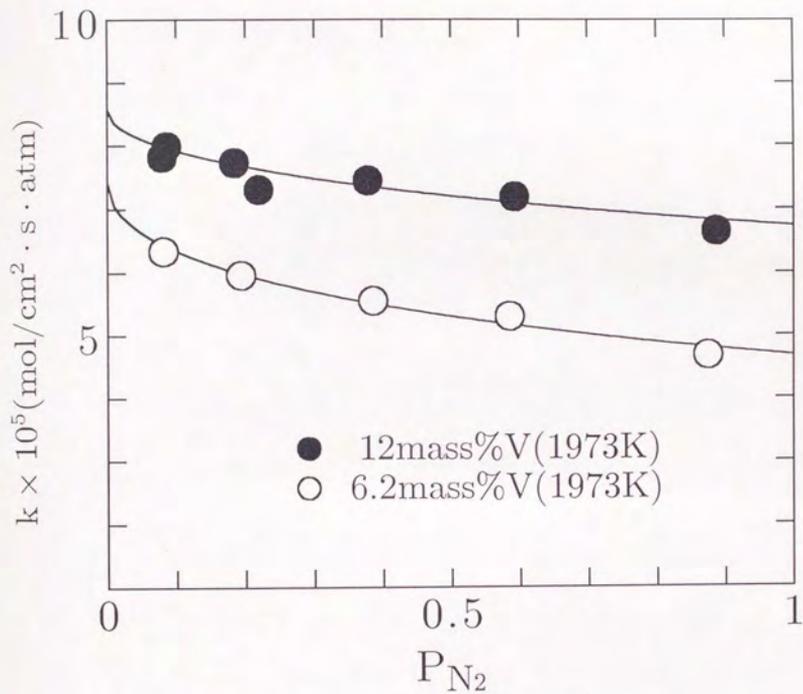


Figure 6.4 Fe-V 合金中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性

$$k = \frac{k_{(6.3)}rK_{(6.2)}}{(1 + K'_N[\text{mass\% N}])^2} \quad (6.17)$$

なお、1823K、Fe-20mass%Cr-N系の表面張力測定<sup>6-2)</sup>では窒素の吸着係数は3.9と求められており、本測定結果0.0564とは一致しない。

### 6.3 小括

溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす窒素自身の影響を調べるため、0~60mass%Cr(1873K)、60mass%Cr(1973K)及び、6.2、12mass%V(1973K)において速度定数の窒素分圧依存性( $P_{N_2}=0.1\sim 0.9\text{atm}$ )を測定し以下の知見を得た。

- 窒素の吸着係数は酸素などに比べ非常に小さく、窒素は溶鉄中であまり表面活性ではない。
- 純鉄に比べFe-Cr合金の窒素の吸着係数は大きく、1873Kにおいて $\sqrt{P_{N_2}}$ 基準では純鉄の0.0419からFe-60mass%Cr合金で0.128となる。またVの影響はさらに大きく、1973K、6.2mass%Vでの値は0.260と純鉄のときの約6倍であった。

文献

- 6-1) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, (1988), pp.21-26.[Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY]
- 6-2) A. Sharan, T. Nagasaka, and A.W. Cramb: Metall.Trans.B, **25B**(1994), pp.626-628.

Table 6.2 Fe-Cr 合金中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性  
(実験条件)

No.	Cr 濃度 [mass%]	$P_{N_2}$ (atm)	A ( $cm^2$ )	T (K)	$V_{H_2}$	$V_{N_2}$	$V_{Ar}$	$\bar{V}$
					(cm <sup>3</sup> /min STP)			
601	20	0.085	3.98	1873	220	83.8	682	986
602	20	0.207	3.98	1873	218	208	577	1003
603	20	0.387	3.98	1873	218	385	392	995
604	20	0.592	3.98	1873	218	595	192	1006
605	20	0.781	3.98	1873	218	777	0	995
606	20	0.883	3.98	1873	117	879	0	995
607	40	0.212	3.98	1873	203	207	566	976
608	40	0.404	3.98	1873	204	393	376	973
609	40	0.598	3.98	1873	204	589	192	985
610	40	0.791	3.98	1873	204	774	0	978
611	60	0.079	3.98	1873	210	78.1	702	990
612	60	0.196	3.98	1873	205	193	589	987
613	60	0.201	3.98	1873	207	191	552	950
614	60	0.387	3.98	1873	205	387	408	999
615	60	0.406	3.98	1873	207	391	366	964
616	60	0.593	3.98	1873	198	567	192	958
617	60	0.597	3.98	1873	207	563	173	943
618	60	0.599	3.98	1873	205	580	183	968
619	60	0.791	3.98	1873	205	776	0	981
620	60	0.081	3.98	1973	197	77.1	677	952
621	60	0.204	3.98	1973	197	197	573	967
622	60	0.403	3.98	1973	197	371	354	922
623	60	0.588	3.98	1973	197	583	211	991
624	60	0.797	3.98	1973	197	772	0	969
625	60	0.892	3.98	1973	107	878	0	985

Table 6.3 Fe-Cr 合金中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性  
(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{eq}$	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合)
601	0.01056	0.00822	0.00022	$4.18 \times 10^{-5}$	$4.73 \times 10^{-5}$
602	0.00504	0.00394	0.00009	$4.17 \times 10^{-5}$	$4.72 \times 10^{-5}$
603	0.00265	0.00209	0.00005	$4.01 \times 10^{-5}$	$4.51 \times 10^{-5}$
604	0.00170	0.00135	0.00003	$3.88 \times 10^{-5}$	$4.35 \times 10^{-5}$
605	0.00131	0.00104	0.00004	$3.99 \times 10^{-5}$	$4.49 \times 10^{-5}$
606	0.00115	0.00092	0.00003	$3.89 \times 10^{-5}$	$4.37 \times 10^{-5}$
607	0.00571	0.00386	0.00010	$6.02 \times 10^{-5}$	$7.31 \times 10^{-5}$
608	0.00292	0.00199	0.00006	$5.92 \times 10^{-5}$	$7.16 \times 10^{-5}$
609	0.00194	0.00134	0.00004	$5.80 \times 10^{-5}$	$6.96 \times 10^{-5}$
610	0.00148	0.00103	0.00003	$5.65 \times 10^{-5}$	$6.75 \times 10^{-5}$
611	0.01061	0.00655	0.00023	$7.24 \times 10^{-5}$	$9.18 \times 10^{-5}$
612	0.00520	0.00319	0.00010	$7.25 \times 10^{-5}$	$9.22 \times 10^{-5}$
613	0.01164	0.00692	0.00029	$7.38 \times 10^{-5}$	$9.54 \times 10^{-5}$
614	0.00248	0.00157	0.00005	$6.98 \times 10^{-5}$	$8.73 \times 10^{-5}$
615	0.01157	0.00733	0.00029	$6.78 \times 10^{-5}$	$8.51 \times 10^{-5}$
616	0.01162	0.00759	0.00029	$6.36 \times 10^{-5}$	$7.86 \times 10^{-5}$
617	0.01156	0.00720	0.00029	$6.82 \times 10^{-5}$	$8.63 \times 10^{-5}$
618	0.00166	0.00107	0.00003	$6.57 \times 10^{-5}$	$8.17 \times 10^{-5}$
619	0.00125	0.00082	0.00003	$6.47 \times 10^{-5}$	$7.97 \times 10^{-5}$
620	0.01099	0.00538	0.00024	$9.28 \times 10^{-5}$	$1.31 \times 10^{-4}$
621	0.00486	0.00244	0.00008	$9.16 \times 10^{-5}$	$1.28 \times 10^{-4}$
622	0.00254	0.00128	0.00004	$8.68 \times 10^{-5}$	$1.21 \times 10^{-4}$
623	0.0016	0.00085	0.00003	$8.89 \times 10^{-5}$	$1.21 \times 10^{-4}$
624	0.00119	0.00063	0.00003	$8.68 \times 10^{-5}$	$1.18 \times 10^{-4}$
625	0.00104	0.00056	0.00002	$8.66 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-4}$

Table 6.4 Fe-V 合金中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性  
(実験条件)

No.	V 濃度 [mass%]	$P_{N_2}$ (atm)	A ( $cm^2$ )	T (K)	$V_{H_2}$	$V_{N_2}$	$V_{Ar}$	$\bar{V}$ ( $cm^3/min$ STP)
626	6.2	0.081	3.98	1973	214	80.8	698	993
627	6.2	0.194	3.98	1973	214	192	586	992
628	6.2	0.386	3.98	1973	214	400	424	1038
629	6.2	0.585	3.98	1973	214	580	197	991
630	6.2	0.875	3.98	1973	124	868	0	992
631	12	0.080	3.98	1973	208	77.0	681	967
632	12	0.086	3.98	1973	208	83.7	678	969
633	12	0.184	3.98	1973	207	182	595	984
634	12	0.220	3.98	1973	208	207	526	940
635	12	0.378	3.98	1973	208	376	410	993
636	12	0.593	3.98	1973	208	582	192	982
637	12	0.887	3.98	1973	109	857	0	966

Table 6.5 Fe-V 合金中への窒素の溶解反応速度定数の窒素分圧依存性  
(実験結果)

No.	$^{30}\text{F}_i$	$^{30}\text{F}_f$	$^{30}\text{F}_{\text{eq}}$	k(押し出し) ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$ )	k(完全混合)
626	0.01090	0.00726	0.00025	$6.34 \times 10^{-5}$	$7.75 \times 10^{-5}$
627	0.00496	0.00340	0.00009	$5.96 \times 10^{-5}$	$7.18 \times 10^{-5}$
628	0.00224	0.00162	0.00005	$5.55 \times 10^{-5}$	$6.53 \times 10^{-5}$
629	0.00158	0.00114	0.00004	$5.30 \times 10^{-5}$	$6.25 \times 10^{-5}$
630	0.00106	0.00080	0.00003	$4.68 \times 10^{-5}$	$5.39 \times 10^{-5}$
631	0.01084	0.00625	0.00023	$7.82 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-4}$
632	0.00989	0.00563	0.00022	$7.99 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-4}$
633	0.00499	0.00293	0.00009	$7.73 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-4}$
634	0.00480	0.00284	0.00008	$7.31 \times 10^{-5}$	$9.45 \times 10^{-5}$
635	0.00250	0.00152	0.00005	$7.45 \times 10^{-5}$	$9.51 \times 10^{-5}$
636	0.00156	0.00097	0.00003	$7.19 \times 10^{-5}$	$9.12 \times 10^{-5}$
637	0.00104	0.00067	0.00002	$6.65 \times 10^{-5}$	$8.30 \times 10^{-5}$

第七章

スラブ中への日本の進出と関係

1. 序論

スラブ中への日本の進出は、戦前戦中を通じて、  
東欧の諸国にわたって進出してきた。その結果、  
東欧の諸国にわたって日本の勢力が拡大した。  
この結果、東欧の諸国にわたって日本の勢力が  
拡大した。この結果、東欧の諸国にわたって  
日本の勢力が拡大した。この結果、東欧の  
諸国にわたって日本の勢力が拡大した。

## 第 7 章

# スラグ中への窒素の溶解反応速度

### 7.1 緒言

スラグ処理による脱窒プロセス開発のためには窒素吸収能の高いスラグが必要であり、その探索のために溶鉄-スラグ間における窒素分配比の測定や窒素及び酸素分圧を制御した雰囲気中でガス-スラグを平衡させることによる窒素溶解度の測定が行われてきた。一方スラグを用いた脱窒処理の実用化を考えた場合には、ガス-スラグ相間での窒素の挙動を速度論的に把握しておく必要があるが、スラグ中への窒素の溶解反応速度に関しては全く知られていない。

本章では、 $\text{CaO-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-CaF}_2$ 系酸化物融体中への窒素の溶解反応速度を同位体交換反応法により測定し、その反応機構について考察した。

## 7.2 実験結果

### 7.2.1 気相中物質移動速度の測定

スラグ中への窒素の溶解反応速度の測定では速度定数がメタルに比べ一桁以上小さく、メタル実験の時と同じ測定条件(流量 $\bar{V}$ =約900( $\text{cm}^3/\text{min}$  STP))では反応による同位体組成変化が小さく誤差が大きくなる。そのため流量を約30~50(一部130~150)( $\text{cm}^3/\text{min}$  STP)として測定を行った。このとき流量を小さくしたことによる気相中物質移動の影響が考えられるため、その見積もりを速度定数が既知のFe-Cr合金に対する反応速度を低流量で測定することにより行った。第3章において示したように、本測定において気相中物質移動の影響を考慮に入れ化学反応との混合律速とした場合、速度式は(7.1)式で表され、総括の速度定数 $k_a$ は(7.2)式で表される。

$$v = \frac{1}{RT/k_g + 1/k} P_{\text{N}_2}^b \quad (7.1)$$

$$k_a = \frac{1}{RT/k_g + 1/k} \quad (7.2)$$

ここで $k_g$ は気相中の物質移動係数である。したがって、反応速度定数 $k$ が既知で大きいメタルを用いて低流量で測定を行うことにより、 $k_g$ の値を測定することができる。そこでFe-60mass%Cr合金を用い、1973Kにおいて流量を35.5~120( $\text{cm}^3/\text{min}$  STP)に変化させて測定を行った。なお反応速度定数 $k$ はあらかじめ同一試料を用い流量約1000( $\text{cm}^3/\text{min}$  STP)で測定を行い、 $1.22 \times 10^{-4} (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ と求め、 $k_g$ の計算に用いた。結果をTable 7.1、Figure 7.1に示す。本測定条件ではガスの同位体組成変化が大きく、速度定数の計算に押し出し流れまたは完全混合を仮定した式のどちらを用いるかによって $k_g$ の値がかなり

異なり、流量35.5~120(cm<sup>3</sup>/min STP)の範囲でそれぞれ1.06~3.64、3.65~9.20(cm/s)であった。また低流量での測定においてはメタル表面でのガスは押し出し流れではなく、排出ガスが導入ガスに混合すると考えられ、速度定数の算出式について再考の必要がある。そ

Table 7.1 1973K、Fe-60mass%Cr合金に対するみかけの速度定数の流量依存性

$\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> /min STP)	押し出し流れ		完全混合	
	$k_a$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s·atm)	$k_g$ (cm/s)	$k_a$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s·atm)	$k_g$ (cm/s)
35.5	$6.22 \times 10^{-6}$	1.06	$1.90 \times 10^{-5}$	3.65
35.5	$6.25 \times 10^{-6}$	1.07	$1.96 \times 10^{-5}$	3.78
74.0	$1.23 \times 10^{-5}$	2.22	$3.14 \times 10^{-5}$	6.85
114	$1.77 \times 10^{-5}$	3.36	$3.83 \times 10^{-5}$	9.02
120	$1.37 \times 10^{-5}$	3.64	$2.14 \times 10^{-5}$	9.20

こで本測定結果の $k_g$ の値から直接計算したSh数を(7.3)式で表されるKikuchiら<sup>7-1)</sup>の経験式と比較し、整合性を調べた。計算方法は第3章で行ったときと同様であり、本測定におけるRe、Sc数の値はそれぞれ1.65~4.76、0.265~0.611である。

$$\text{Sh} = (0.27 \pm 0.07) \left( \frac{r_s}{d} \right)^{-1.5} \text{Re}^{0.76} \text{Sc}^{0.5} \quad (7.3)$$

結果をFigure 7.2に示す。Figure 7.2より、完全混合(閉鎖型)を仮定した速度定数の算出式を用いた場合の方がKikuchiらの経験式との整合性がよく、流量の小さい条件では適切であると考えられる。そこで、完全混合(閉鎖型)を仮定した場合の本測定結果をRe、Sc、 $r_s/d$ の依

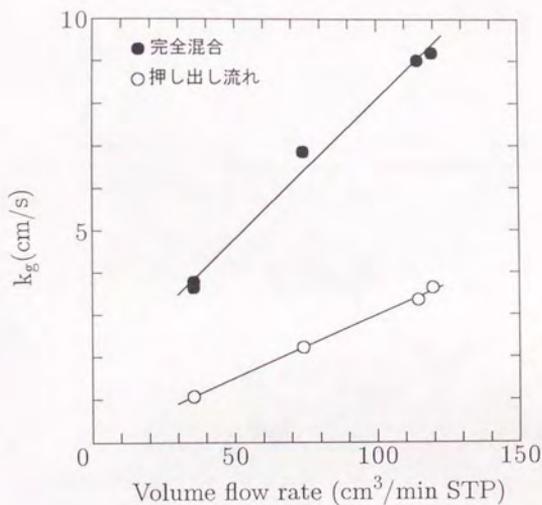


Figure 7.1 本実験装置における  $k_g$  の流量依存性

存性については(7.3)式と同じとして回帰した。それは(7.4)式で与えられる。

$$\text{Sh} = 0.354 \left( \frac{r_s}{d} \right)^{-1.5} \text{Re}^{0.76} \text{Sc}^{0.5} \quad (7.4)$$

スラグ中への窒素の溶解反応速度の測定実験においては、完全混合(閉鎖型)の速度定数算出式を用い得られた値を  $k_a$  とし、それぞれの測定条件において(7.4)式を用いて物質移動係数  $k_g$  を求め、(7.2)式を用いて界面化学反応速度定数  $k$  を算出し結果を整理した。なお、測定結果のTableには完全混合及び押し出し流れの両方で計算した  $k_a$  及び  $k$  を示した。

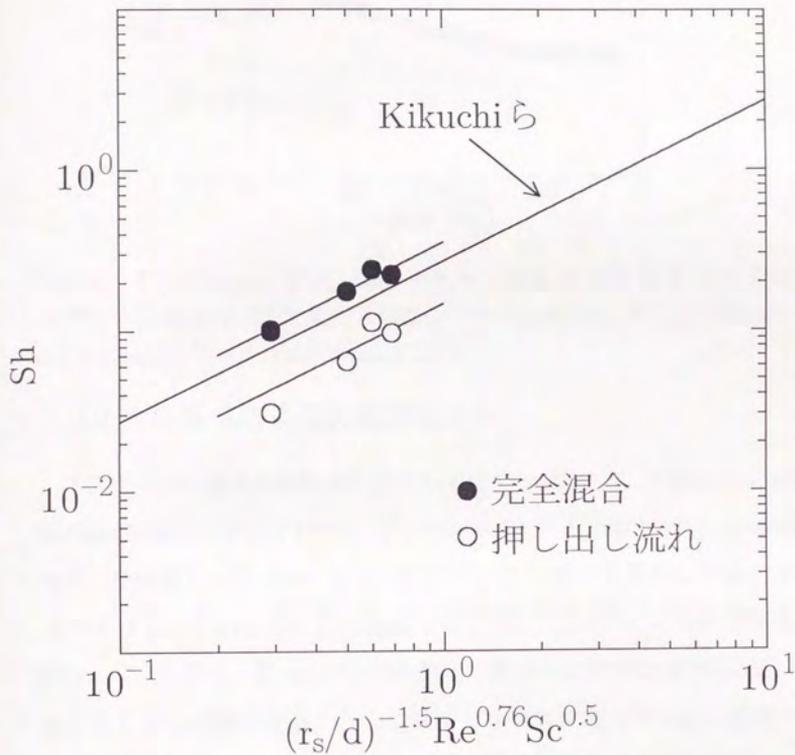


Figure 7.2 本測定で得られた  $k_g$  の値及び Kikuchi らの経験式から計算される Sh 数

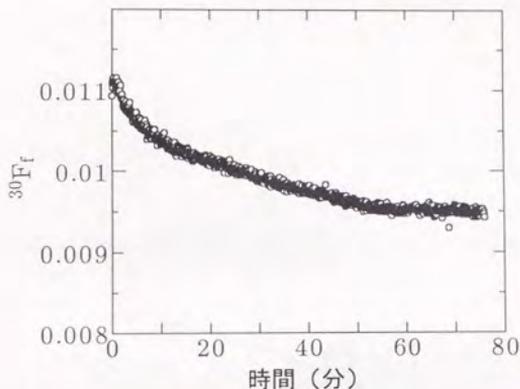


Figure 7.3 35mass%CaO-65mass%SiO<sub>2</sub>融体に対する測定における<sup>30</sup>F<sub>1</sub>の時間変化(測定条件:1873K、<sup>30</sup>F<sub>1</sub>=0.01174、<sup>30</sup>F<sub>eq</sub>=0.00029、A=3.02cm<sup>2</sup>、 $\bar{V}$ =51.9(cm<sup>3</sup>/min STP))

## 7.2.2 溶解反応速度の組成依存性

スラグ中への窒素の溶解反応速度の測定の一例として、35mass%CaO-65mass%SiO<sub>2</sub>に対して1873K、<sup>30</sup>F<sub>1</sub>=0.01174、<sup>30</sup>F<sub>eq</sub>=0.00029、A=3.02cm<sup>2</sup>、全流量 $\bar{V}$ =51.9(cm<sup>3</sup>/min STP)の条件で測定を開始した場合をとりあげる。このときの排出窒素ガス中<sup>30</sup>N<sub>2</sub>の分率<sup>30</sup>F<sub>1</sub>の時間変化をFigure 7.3に示す。Figure 7.3より測定の開始時は初期組成<sup>30</sup>F<sub>1</sub>に近い値が得られ、時間の経過とともに減少し一定値に近づくこと、及び本条件では<sup>30</sup>F<sub>1</sub>が一定値を示すまで約70分程度かかり、メタル測定時にくらべて窒素が平衡するのに時間を要することがわかる。

1873K、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系融体に対する速度定数の組成依存性をナイトライドキャパシティーの値<sup>7-2)</sup>とともにFigure 7.4に示す。速度定数はCaO濃度40mass%での $1.45 \times 10^{-6}$ (mol/cm<sup>2</sup>·s·atm)から、55mass%

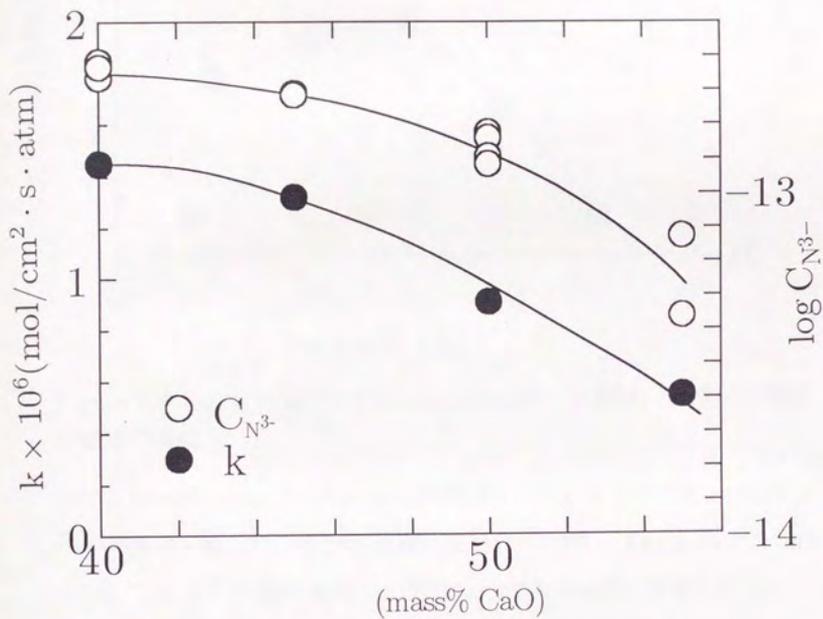


Figure 7.4 1873KにおけるCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融体中への窒素の溶解反応速度の組成依存性

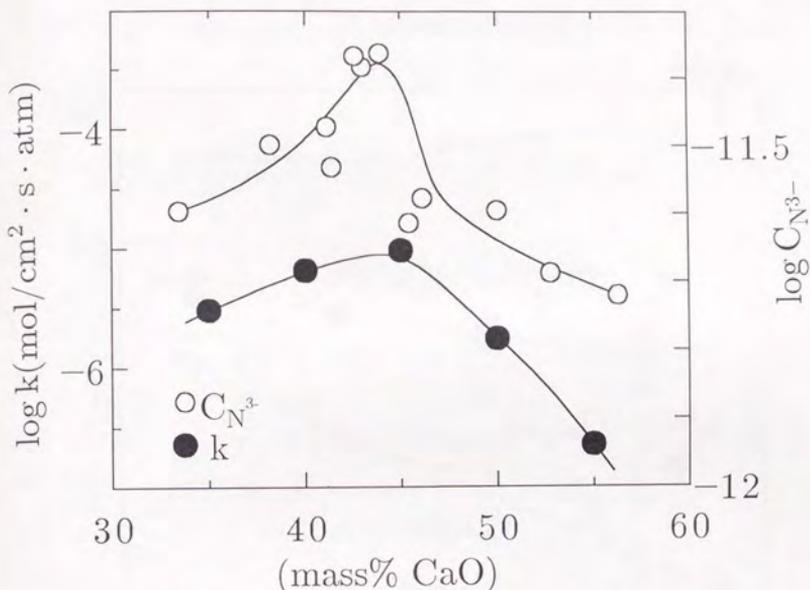


Figure 7.5 1873KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>融体中への窒素の溶解反応速度の組成依存性

での  $5.44 \times 10^{-7}$  (mol/cm<sup>2</sup> · s · atm) に減少し、ナイトライドキャパシティーの傾向と一致した。なお本測定は酸素分圧  $1.20 \sim 1.91 \times 10^{-14}$  (atm) で行い、スラグ中窒素濃度は  $0.0011 \sim 0.0039$  mass% と計算される。

1873K、CaO-SiO<sub>2</sub>二元系融体に対する速度定数の組成依存性を1823Kにおけるナイトライドキャパシティーの値<sup>7-3)</sup>とともにFigure 7.5に示す。本系においても速度定数はナイトライドキャパシティーに似た傾向を示し、45mass%CaOの組成でもっとも大きく  $9.60 \times 10^{-6}$  (mol/cm<sup>2</sup> · s · atm) であった。

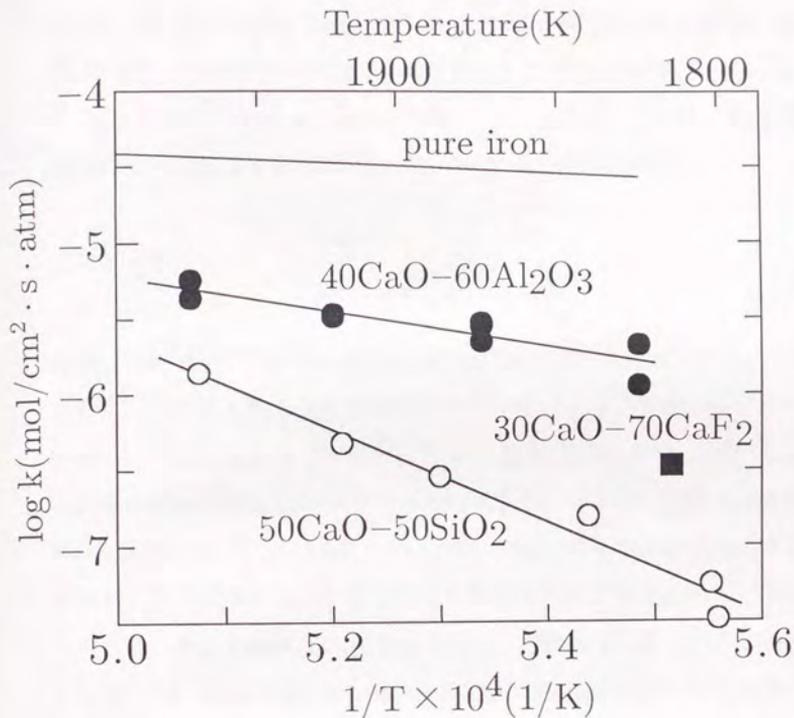


Figure 7.6 純鉄及び酸化物融体中への窒素の溶解反応速度の温度依存性

### 7.2.3 溶解反応速度の温度依存性

40mass%CaO-60mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub>及び30mass%CaO-70mass%CaF<sub>2</sub>中への窒素の溶解速度定数の温度依存性を純鉄に対する値と併せてFigure 7.6に示す。CaO-CaF<sub>2</sub>系では測定中にCaF<sub>2</sub>が蒸発するため、1813Kにおいてしか測定できなかった。Figure 7.6よりスラグ中への窒素の溶解反応速度定数は40mass%CaO-60mass%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、30mass%CaO-70mass%CaF<sub>2</sub>、50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub>の順に大きい、また純鉄の場合に比べ非常に小さいことがわかる。40mass%CaO-60mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub>に対する速度定数の温度依存性はそれぞれ(7.5)式、(7.6)式で表される。

$$\log k = -\frac{11700}{T} + 0.643 \quad (7.5)$$

$$\log k = -\frac{30400}{T} + 9.55 \quad (7.6)$$

純鉄に比べスラグ中への溶解反応速度定数の温度依存性は大きい。本測定により計算される反応の活性化エネルギーの値を熔融純鉄中への溶解反応の活性化エネルギーと合わせて Table 7.2 に示す。また CaO-SiO<sub>2</sub>系の融体では窒素はシリケートのネットワーク中へ酸素と置き換わって溶解することが知られている<sup>7-3)</sup>したがって反応の活性化エネルギーは、Si-O結合の1つを切るのに必要なエネルギーであることが考えられる。そこで固体SiO<sub>2</sub>におけるSi-O結合の平均結合エンタルピーの値<sup>7-4)</sup>も Table 7.2 に示した。なお CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に対しても同様に考え固体Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるAl-O結合の平均結合エネルギーを Table 7.2 に示した。Table 7.2 より 40mass%CaO-60mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、50mass%CaO-

Table 7.2 本測定で得られた窒素の溶解反応の活性化エネルギー

	活性化エネルギー (kJ/mol)	平均結合エンタルピー (kJ/mol)
純鉄	63.2	
40mass%CaO-60mass%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	224	514(Al-O)
50mass%CaO-50mass%SiO <sub>2</sub>	581	465(Si-O)

50mass%SiO<sub>2</sub>中への窒素の溶解反応の活性化エネルギーは、熔融純鉄中への溶解反応にくらべ非常に大きくそれぞれ約3.5、9倍であることがわかる。また固体SiO<sub>2</sub>におけるSi-O結合の平均結合エンタルピーは50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub>中への窒素の溶解反応の活性化エネルギーに比較的近いので、Si-O結合の一つが切れる過程が窒素の溶解の律速段階とする考えと一致する。一方40mass%CaO-60mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では活性化エネルギーはAl-O結合の平均結合エンタルピーの約半分であり、CaO-SiO<sub>2</sub>と同様の機構を考えるのは難しい。

#### 7.2.4 溶解反応速度の窒素及び酸素分圧依存性

40mass%CaO-60mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融体に対して1873Kにおいて測定した窒素の溶解反応速度定数の窒素及び酸素分圧依存性をFigure 7.7、Figure 7.8にそれぞれ示す。酸素分圧は導入ガスを20~80°Cの80%硫酸中を通しH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの平衡により制御した。速度定数は窒素分圧によらずほぼ一定であった。また酸素分圧依存性も $2.55 \times 10^{-13} \sim 1.82 \times 10^{-15} \text{ atm}$ の範囲でほぼ一定であったが、 $2.69 \times 10^{-12} \text{ atm}$ における測定では速度定数が若干小さくなった。

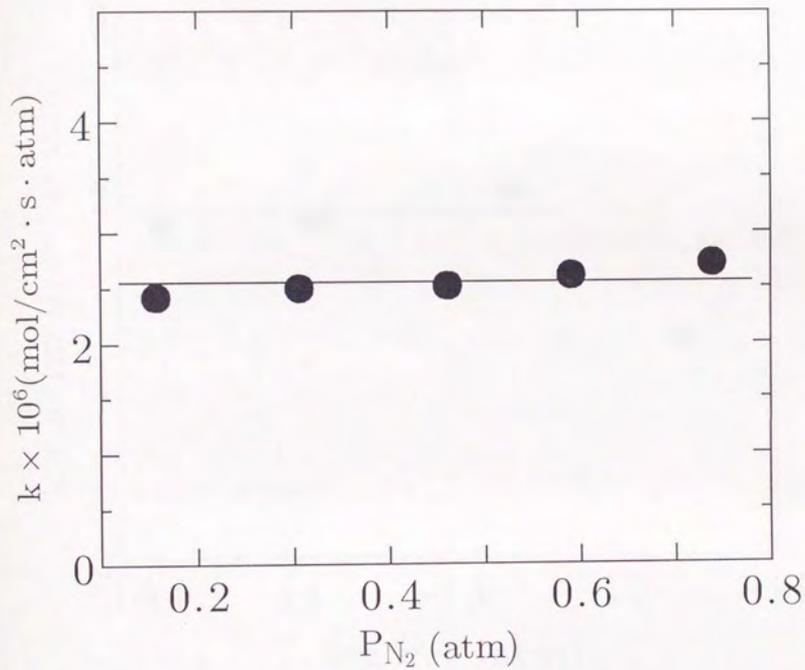


Figure 7.7 1873Kにおける40CaO-60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融体中への窒素の溶解反応速度の窒素分圧依存性

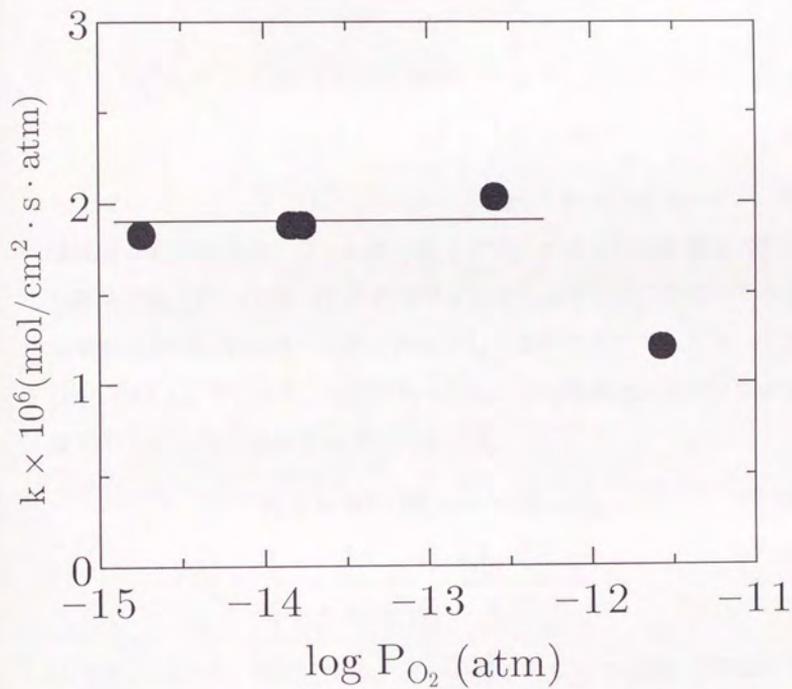
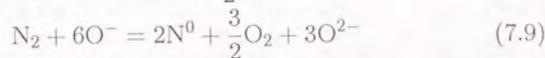
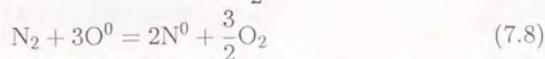
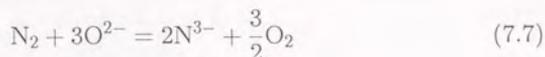


Figure 7.8 1873Kにおける40CaO-60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融体中への窒素の溶解反応速度の酸素分圧依存性

### 7.3 考察

窒素のスラグ中への溶解反応は(7.7)~(7.9)式のいずれかで表される。



ここで $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{O}^0$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{N}^{3-}$ 、 $\text{N}^0$ はそれぞれフリーの酸素イオン、架橋酸素、非架橋酸素、フリーの窒素イオン、クロスリンク構造の窒素を意味する。今、(7.7)~(7.9)式で表されるそれぞれの反応式がそのまま窒素の溶解反応の素反応式であるとして速度式をたてるとそれぞれ(7.10)~(7.12)式となる。なお本測定においては溶解及び脱離反応の速度が釣り合っているため等号でつないだ。

$$v_{(7.7)} = k_f P_{\text{N}_2} a_{\text{O}^{2-}}^3 = k_b a_{\text{N}^{3-}}^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} \quad (7.10)$$

$$v_{(7.8)} = k_f P_{\text{N}_2} a_{\text{O}^0}^3 = k_b a_{\text{N}^0}^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} \quad (7.11)$$

$$v_{(7.9)} = k_f P_{\text{N}_2} a_{\text{O}^-}^6 = k_b a_{\text{N}^0}^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} a_{\text{O}^{2-}}^3 \quad (7.12)$$

本測定において、速度定数はメタルの時と同じく $v = k P_{\text{N}_2}$ と定義しているため、速度定数 $k$ は(7.13)~(7.15)式のように表される。

$$k_{(7.7)} = k_f a_{\text{O}^{2-}}^3 = k_b \frac{a_{\text{N}^{3-}}^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{\text{N}_2}} \quad (7.13)$$

$$k_{(7.8)} = k_f a_{\text{O}^0}^3 = k_b \frac{a_{\text{N}^0}^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{\text{N}_2}} \quad (7.14)$$

$$k_{(7.9)} = k_f a_{\text{O}^-}^6 = k_b \frac{a_{\text{N}^0}^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} a_{\text{O}^{2-}}^3}{P_{\text{N}_2}} \quad (7.15)$$

ところで、ナイトライドキャパシティーは(7.16)式で定義されているのでこれを(7.13)~(7.15)式に代入すると(7.17)~(7.19)式を得る。

$$C_{N^{3-}} = \frac{(\%N)P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (7.16)$$

$$k_{(7.7)} = k_f a_{O_2^{3-}}^3 = k_b f_{N^{3-}}^2 C_{N^{3-}}^2 \quad (7.17)$$

$$k_{(7.8)} = k_f a_{O^0}^3 = k_b f_{N^0}^2 C_{N^{3-}}^2 \quad (7.18)$$

$$k_{(7.9)} = k_f a_{O^-}^6 = k_b f_{N^0}^2 C_{N^{3-}}^2 a_{O_2^{3-}}^3 \quad (7.19)$$

すなわち、速度定数はそれぞれスラグ中 $O^{2-}$ 、 $O^0$ 、 $O^-$ の活量または $f_{N^{3-}}^2 C_{N^{3-}}^2$ 、 $f_{N^0}^2 C_{N^{3-}}^2$ 、 $f_{N^0}^2 C_{N^{3-}}^2 a_{O_2^{3-}}^3$ に依存することがわかる。なおナイトライドキャパシティーはそれぞれ(7.20)式、(7.21)式、(7.22)式のようにも書き表せる。

$$C_{N^{3-}}^2 = K_{(7.7)} \frac{a_{O_2^{3-}}^3}{f_{N^{3-}}^2} \quad (7.20)$$

$$C_{N^{3-}}^2 = K_{(7.8)} \frac{a_{O^0}^3}{f_{N^0}^2} \quad (7.21)$$

$$C_{N^{3-}}^2 = K_{(7.9)} \frac{a_{O^-}^6}{f_{N^0}^2 a_{O_2^{3-}}^3} \quad (7.22)$$

たとえば(7.20)式に着目した場合、一定温度では平衡定数 $K_{(7.7)}$ は一定なので、キャパシティーの増加は $f_{N^{3-}}^2$ の減少または $a_{O_2^{3-}}^3$ の増加に起因している。このうち $a_{O_2^{3-}}^3$ の増加分が(7.17)式より速度定数の増加になって現れると考えられる。(7.21)式、(7.22)式に対しても同様に考えることができナイトライドキャパシティーの増加が $a_{O^0}^3$ 、 $a_{O^-}^6$ の増加によって起こった場合に、(7.18)式、(7.19)式より速度定数の増加に結びつくと考えられる。また(7.17)式、(7.18)式、(7.19)式いずれにおいても速度定数は窒素分圧及び酸素分圧によっては変化しない。本測定においても酸素分圧 $2.69 \times 10^{-12} \text{ atm}$ における測定点を除けば、

酸素分圧依存性、窒素分圧依存性とも速度定数はほぼ一定であった。

CaO-CaF<sub>2</sub>系では、塩基度の上昇に伴って単純にナイトライドキャパシティーは上昇し(7.7)式の反応に従って、全組成範囲にわたってフリーのイオンとして溶解することが知られている<sup>7-5)</sup>したがって速度定数は(7.17)式のみで考えることができ反応速度の組成依存性を調べれば、CaO濃度の上昇に伴って速度定数が大きくなることが期待される。しかしながら本研究においては測定上の困難からこの系における組成依存性を調べることはできなかった。またフリーのイオンとして溶解するのは機構的にはもともと単純であり、反応速度が大きくなると考えることもできる。しかしながら1813Kで行った30mass%CaO-70mass%CaF<sub>2</sub>に対する反応速度定数は、系のナイトライドキャパシティーがそれほど大きくないこともあり他の系に較べ特に大きいということはなかった。また他の系では組成変化によって主な反応機構が変化することが考えられる。例えばCaO-SiO<sub>2</sub>系の場合、CaO濃度の増加に伴ってフリーの窒素イオンとしての溶解量が増加することが知られている。それに伴い(7.17)式、(7.18)式、(7.19)式中の $a_{O_2}^3$ 、 $a_{O_0}^3$ 、 $a_{O_0}^0$ が変化し主な反応機構が変化するがその総括の反応速度のみしか測定できないため、簡単に整理することはできない。またCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では速度定数の組成依存性はCaO濃度の上昇に伴いナイトライドキャパシティーが減少する傾向と一致した。この事実は実際の窒素の溶解機構が(7.7)式ではなくて、(7.8)式または(7.9)式にしたがっていることを示唆する。すなわち溶解機構が(7.7)式に従っていて塩基度の上昇分以上に窒素の活量係数が増大し、ナイトライドキャパシティーが減少すると仮定すると速度定数はCaO濃度の増加に伴って単純に増

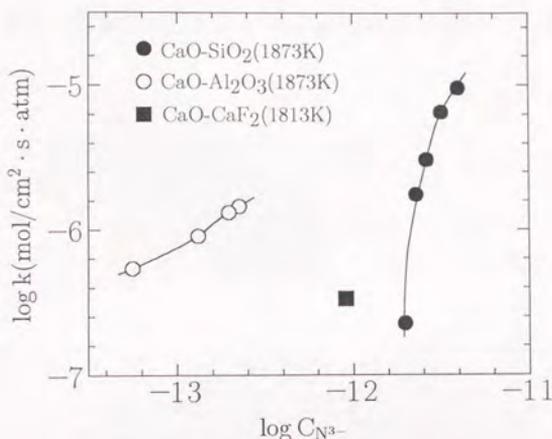


Figure 7.9 ナイトライドキャパシティーと速度定数の関係

加するはずである。したがって速度定数がCaO濃度の増加に伴い小さくなるのは、反応が(7.8)式または(7.9)式にしたがって起こっており(7.14)式、(7.15)式における $O^0$ または $O^-$ の活量の減少によるものと考えられる。

Figure 7.9にナイトライドキャパシティーと速度定数の関係を示す。速度定数はCaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1873K、CaO-CaF<sub>2</sub>が1813Kにおける測定値であり、ナイトライドキャパシティーはCaO-SiO<sub>2</sub><sup>7-3</sup>が1823K、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7-2</sup>が1873K、CaO-CaF<sub>2</sub><sup>7-5</sup>が1773Kでの値である。Figure 7.9より同一系ではナイトライドキャパシティーと速度定数は正の相関があるが、その程度及び絶対値は系が異なると一致しない。これは $f_{N^0}$ 、 $f_{N^{3-}}$ が同一の系では組成によりあまり変化しないが、系が異なると数々の値となることを意味している。また正の相関についてはナイトライドキャパシティーが $O^{2-}$ 、 $O^0$ 、 $O^-$ の活量と密接に関

係しており、窒素吸収能が高いほど反応速度も大きくなることを意味している。

## 7.4 小括

CaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-CaF<sub>2</sub>系酸化物融体中への窒素の溶解反応速度を測定し以下の知見を得た。

- 純鉄に比べスラグ中への溶解反応速度定数は非常に小さい。また速度定数の温度依存性は大きく、活性化エネルギーは純鉄の場合 63.2kJ/mol であるのに対し、40mass%CaO-60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mass% の場合 224kJ/mol、50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub> の場合 581kJ/mol と計算された。50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub> の場合、反応の活性化エネルギーは固体 SiO<sub>2</sub> における Si-O 結合の平均結合エンタルピーの値に比較的近かった。
- CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び CaO-SiO<sub>2</sub> 各二元系融体における速度定数の組成依存性は同系のナイトライドキャパシティーの変化と同様の傾向を示した。
- 溶解反応速度定数は一般に酸素分圧及び窒素分圧の影響を受けない。

文献

- 7-1) A.Kikuchi, S.Taniguchi, T.Tadaki and S.Maeda: Proc. Symp. Int. Union, Theoretical and applied Mechanics, Cambridge, United Kingdom, (1982), pp.79-92.
- 7-2) K.Schwerdtfeger and H.G.Schubert: Metall.Trans.B, **8B**(1977), pp.535-540.
- 7-3) E.Martinez and N.Sano: Metall.Trans.B, **21B**(1990), pp.97-103.
- 7-4) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, (1989), Part I, p. 18, p. 48, Part II, p.1092, p.1335, p.1359.
- 7-5) E.Martinez and N.Sano: Steel Research, **58**(1987), pp.485-490.

Table 7.3 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体中への窒素の溶解反応速度 (実験条件)

No.	CaO 濃度 (mass%)	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	V <sub>H<sub>2</sub></sub> V <sub>N<sub>2</sub></sub> V <sub>Ar</sub> $\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> /min STP)	
701	40	3.02	1873	1.91×10 <sup>-14</sup>	12.1 21.8 0 33.9	
702	45	3.02	1873	1.28×10 <sup>-14</sup>	15.1 19.6 0 34.6	
703	50	3.02	1873	1.31×10 <sup>-14</sup>	15.5 20.4 0 35.9	
704	55	3.02	1873	1.20×10 <sup>-14</sup>	15.5 19.1 0 34.6	
705	40	3.02	1823	/	16.4 21.8 0 38.2	
706	40	3.02	1823		14.0 21.8 0 35.8	
707	40	2.87	1873		14.0 19.0 19.4 52.4	
708	40	3.02	1873		14.0 21.8 0 35.8	
709	40	3.02	1873		13.5 24.7 0 38.2	
710	40	2.87	1923		14.0 19.0 19.4 52.4	
711	40	3.02	1923		13.5 24.7 0 38.2	
712	40	2.87	1973		14.0 19.0 19.4 52.4	
713	40	3.02	1973		13.5 24.7 0 38.2	
714	40	3.02	1873		1.82×10 <sup>-15</sup>	15.5 25.7 0 41.3
715	40	3.02	1873		1.45×10 <sup>-14</sup>	16.6 23.9 0 40.5
716	40	3.02	1873		1.71×10 <sup>-14</sup>	15.5 25.7 0 41.3
717	40	3.02	1873		2.55×10 <sup>-13</sup>	15.5 25.7 0 41.3
718	40	3.02	1873	2.69×10 <sup>-12</sup>	15.5 25.7 0 41.3	
719	40	3.02	1873	/	16.6 23.9 112 152	
720	40	3.02	1873		16.6 40.2 74.4 131	
721	40	3.02	1873		16.6 61.3 54.9 133	
722	40	3.02	1873		16.6 80.4 39.1 136	
723	40	3.02	1873		16.6 99.5 18.6 135	

Table 7.4 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体中への窒素の溶解反応速度 (実験結果)

No.	<sup>30</sup> F <sub>i</sub>	<sup>30</sup> F <sub>f</sub>	<sup>30</sup> F <sub>eq</sub>	k <sub>a</sub> (押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k <sub>a</sub> (完全混合) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)
701	0.01159	0.00990	0.00029	1.25×10 <sup>-6</sup>	1.36×10 <sup>-6</sup>	1.46×10 <sup>-6</sup>	1.45×10 <sup>-6</sup>
702	0.01158	0.01006	0.00029	1.15×10 <sup>-6</sup>	1.24×10 <sup>-6</sup>	1.33×10 <sup>-6</sup>	1.32×10 <sup>-6</sup>
703	0.01156	0.01051	0.00029	8.29×10 <sup>-7</sup>	8.70×10 <sup>-7</sup>	9.16×10 <sup>-7</sup>	9.08×10 <sup>-7</sup>
704	0.01156	0.01088	0.00029	5.14×10 <sup>-7</sup>	5.30×10 <sup>-7</sup>	5.47×10 <sup>-7</sup>	5.44×10 <sup>-7</sup>
705	0.01151	0.01031	0.00029	1.01×10 <sup>-6</sup>	1.07×10 <sup>-6</sup>	1.14×10 <sup>-6</sup>	1.13×10 <sup>-6</sup>
706	0.01154	0.00935	0.00029	1.72×10 <sup>-6</sup>	1.91×10 <sup>-6</sup>	2.14×10 <sup>-6</sup>	2.10×10 <sup>-6</sup>
707	0.01154	0.01003	0.00029	1.83×10 <sup>-6</sup>	1.96×10 <sup>-6</sup>	2.52×10 <sup>-6</sup>	2.23×10 <sup>-6</sup>
708	0.01154	0.00876	0.00029	2.18×10 <sup>-6</sup>	2.51×10 <sup>-6</sup>	2.90×10 <sup>-6</sup>	2.84×10 <sup>-6</sup>
709	0.01152	0.00879	0.00029	2.29×10 <sup>-6</sup>	2.62×10 <sup>-6</sup>	3.03×10 <sup>-6</sup>	2.97×10 <sup>-6</sup>
710	0.01154	0.00950	0.00029	2.47×10 <sup>-6</sup>	2.72×10 <sup>-6</sup>	3.92×10 <sup>-6</sup>	3.28×10 <sup>-6</sup>
711	0.01152	0.00847	0.00029	2.56×10 <sup>-6</sup>	2.98×10 <sup>-6</sup>	3.51×10 <sup>-6</sup>	3.43×10 <sup>-6</sup>
712	0.01154	0.00853	0.00029	3.65×10 <sup>-6</sup>	4.25×10 <sup>-6</sup>	7.98×10 <sup>-6</sup>	5.76×10 <sup>-6</sup>
713	0.01152	0.00788	0.00029	3.05×10 <sup>-6</sup>	3.69×10 <sup>-6</sup>	4.49×10 <sup>-6</sup>	4.39×10 <sup>-6</sup>
714	0.01146	0.00974	0.00029	1.57×10 <sup>-6</sup>	1.70×10 <sup>-6</sup>	1.86×10 <sup>-6</sup>	1.83×10 <sup>-6</sup>
715	0.01146	0.00967	0.00029	1.60×10 <sup>-6</sup>	1.74×10 <sup>-6</sup>	1.92×10 <sup>-6</sup>	1.88×10 <sup>-6</sup>
716	0.01146	0.00970	0.00029	1.61×10 <sup>-6</sup>	1.75×10 <sup>-6</sup>	1.92×10 <sup>-6</sup>	1.88×10 <sup>-6</sup>
717	0.01146	0.00958	0.00029	1.71×10 <sup>-6</sup>	1.87×10 <sup>-6</sup>	2.06×10 <sup>-6</sup>	2.03×10 <sup>-6</sup>
718	0.01146	0.01027	0.00029	1.08×10 <sup>-6</sup>	1.14×10 <sup>-6</sup>	1.21×10 <sup>-6</sup>	1.20×10 <sup>-6</sup>
719	0.01146	0.01080	0.00029	2.21×10 <sup>-6</sup>	2.27×10 <sup>-6</sup>	2.58×10 <sup>-6</sup>	2.42×10 <sup>-6</sup>
720	0.01146	0.01068	0.00029	2.24×10 <sup>-6</sup>	2.32×10 <sup>-6</sup>	2.69×10 <sup>-6</sup>	2.50×10 <sup>-6</sup>
721	0.01146	0.01069	0.00029	2.26×10 <sup>-6</sup>	2.34×10 <sup>-6</sup>	2.71×10 <sup>-6</sup>	2.52×10 <sup>-6</sup>
722	0.01146	0.01068	0.00029	2.33×10 <sup>-6</sup>	2.42×10 <sup>-6</sup>	2.81×10 <sup>-6</sup>	2.61×10 <sup>-6</sup>
723	0.01146	0.01064	0.00029	2.42×10 <sup>-6</sup>	2.51×10 <sup>-6</sup>	2.94×10 <sup>-6</sup>	2.72×10 <sup>-6</sup>

Table 7.5 CaO-SiO<sub>2</sub>系融体中への窒素の溶解反応速度(実験条件)

No.	CaO 濃度 (mass%)	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub>	V <sub>N<sub>2</sub></sub>	V <sub>Ar</sub>	$\bar{V}$
				(cm <sup>3</sup> /min STP)			
724	35	3.02	1873	20.4	31.5	0	51.9
725	40	3.02	1873	20.4	34.3	0	54.8
726	45	3.02	1873	14.6	20.0	0	34.6
727	50	3.02	1873	14.6	22.9	0	37.5
728	55	3.02	1873	17.5	24.8	0	42.3
729	50	2.87	1799	12.6	19.0	0	31.7
730	50	3.08	1801	15.0	19.0	0	34.1
731	50	3.08	1839	15.5	19.0	0	34.6
732	50	3.08	1887	16.5	19.0	0	35.6
733	50	3.08	1920	16.5	19.0	0	35.6
734	50	3.08	1970	16.5	19.0	0	35.6

Table 7.6 CaO-SiO<sub>2</sub>系融体中への窒素の溶解反応速度(実験結果)

No.	<sup>30</sup> F <sub>i</sub>	<sup>30</sup> F <sub>f</sub>	<sup>30</sup> F <sub>eq</sub>	k <sub>a</sub> (押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k <sub>a</sub> (完全混合) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)
724	0.01174	0.00952	0.00029	2.48×10 <sup>-6</sup>	2.76×10 <sup>-6</sup>	3.15×10 <sup>-6</sup>	3.06×10 <sup>-6</sup>
725	0.01174	0.00798	0.00029	4.42×10 <sup>-6</sup>	5.36×10 <sup>-6</sup>	6.91×10 <sup>-6</sup>	6.55×10 <sup>-6</sup>
726	0.01174	0.00561	0.00029	4.57×10 <sup>-6</sup>	6.54×10 <sup>-6</sup>	9.85×10 <sup>-6</sup>	9.60×10 <sup>-6</sup>
727	0.01174	0.00989	0.00029	1.49×10 <sup>-6</sup>	1.62×10 <sup>-6</sup>	1.78×10 <sup>-6</sup>	1.75×10 <sup>-6</sup>
728	0.01174	0.01149	0.00029	2.21×10 <sup>-7</sup>	2.24×10 <sup>-7</sup>	2.26×10 <sup>-7</sup>	2.26×10 <sup>-7</sup>
729	0.01161	0.01156	0.00029	3.28×10 <sup>-8</sup>	3.29×10 <sup>-8</sup>	3.29×10 <sup>-8</sup>	3.29×10 <sup>-8</sup>
730	0.01169	0.01161	0.00029	5.55×10 <sup>-8</sup>	5.57×10 <sup>-8</sup>	5.59×10 <sup>-8</sup>	5.59×10 <sup>-8</sup>
731	0.01169	0.01148	0.00029	1.55×10 <sup>-7</sup>	1.56×10 <sup>-7</sup>	1.58×10 <sup>-7</sup>	1.57×10 <sup>-7</sup>
732	0.01169	0.01132	0.00029	2.78×10 <sup>-7</sup>	2.83×10 <sup>-7</sup>	2.88×10 <sup>-7</sup>	2.87×10 <sup>-7</sup>
733	0.01169	0.01109	0.00029	4.52×10 <sup>-7</sup>	4.65×10 <sup>-7</sup>	4.78×10 <sup>-7</sup>	4.76×10 <sup>-7</sup>
734	0.01169	0.01009	0.00029	1.21×10 <sup>-6</sup>	1.30×10 <sup>-6</sup>	1.40×10 <sup>-6</sup>	1.39×10 <sup>-6</sup>

Table 7.7 CaO-CaF<sub>2</sub>系融体中への窒素の溶解反応速度(実験条件)

No.	CaF <sub>2</sub> 濃度 (mass%)	A (cm <sup>2</sup> )	T (K)	V <sub>H<sub>2</sub></sub> V <sub>N<sub>2</sub></sub> V <sub>Ar</sub> $\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> /min STP)
735	70	3.02	1653	16.6 20.1 0 36.6
736	70	3.02	1813	16.6 21.0 0 37.6

Table 7.8 CaO-CaF<sub>2</sub>系融体中への窒素の溶解反応速度(実験結果)

No.	<sup>30</sup> F <sub>i</sub>	<sup>30</sup> F <sub>f</sub>	<sup>30</sup> F <sub>eq</sub>	k <sub>a</sub> (押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k <sub>a</sub> (完全混合) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(押し出し) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)	k(完全混合) (mol/cm <sup>2</sup> · s · atm)
735	0.01173	0.01169	0.00029	3.70 × 10 <sup>-8</sup>	3.71 × 10 <sup>-8</sup>	3.72 × 10 <sup>-8</sup>	3.71 × 10 <sup>-8</sup>
736	0.01171	0.01131	0.00029	3.24 × 10 <sup>-7</sup>	3.29 × 10 <sup>-7</sup>	3.36 × 10 <sup>-7</sup>	3.34 × 10 <sup>-7</sup>



## 第 8 章

### 総括

本研究では溶鉄及びスラグ中への窒素の溶解の化学反応速度及び機構を知ることを目的とし、同位体交換反応法によって溶鉄やスラグが導入窒素ガスで飽和した平衡条件下での窒素の溶鉄表面上での吸着、解離(結合、脱着)反応速度を測定した。溶鉄中への窒素の溶解反応速度の測定では純鉄に対する測定及び反応速度に及ぼすTi、Zr、V、Cr、O、Se、Te及び窒素自身の影響について調べ、系統的、定量的にそれらの結果を整理した。また、これまで全く知られていないガス-スラグ間における窒素の反応速度に関する知見を得るため、CaO系酸化物融体CaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-CaF<sub>2</sub>中への窒素の溶解反応速度を測定した。以下に本研究により得られた結論を章ごとに挙げる。

第1章では溶鉄の吸窒及び脱窒反応速度、製鋼スラグの窒素溶解度に関する既往の研究を調査し、本研究を行う背景、目的に関して述べた。すなわち溶鉄の吸窒、脱窒反応速度に関しては、既往の研究では常圧と減圧の測定値が一致していないこと及び合金元素の影響が十分に知られていないこと、またスラグ処理による脱窒の可能性がスラグの窒素吸収能を調べることにより検討されているが、ガス-スラグ間

における窒素の反応速度が全く知られていないことを指摘し、これらを明らかにすることを目的とした。

第2章では、実験の概要、同位体交換反応法の測定原理、実験操作など本研究における実験方法について説明した。

第3章では溶融純鉄中への窒素の溶解反応速度を測定し、速度定数の流量依存性 ( $600\sim 1000(\text{cm}^3/\text{min STP})$ )、窒素分圧依存性 ( $0.1\sim 0.9\text{atm}$ )、温度依存性 ( $1823\sim 2023\text{K}$ ) を調べた。その結果本実験条件において全流量  $900(\text{cm}^3/\text{min STP})$  で速度定数は流量に依存せず一定となること、溶解反応速度式を窒素分圧に対して一次で書き表した場合、速度定数は窒素分圧に依存せずほぼ一定であること、また本測定結果が減圧下での脱離速度の測定値から計算される値とほぼ等しいことを示した。また気相中物質移動の影響についての見積りを行い本測定では約20%程度の影響を受けている可能性があるが、化学反応律速の条件で測定していることを示した。

第4章では溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼすTi、Zr、V、Crの影響を  $1873\sim 2023\text{K}$  において測定し合金元素の影響について明らかにした。すなわち溶鉄中Ti、Zr、V、Crはいずれも窒素の溶解反応速度を大きくし、速度定数は添加効果が顕著であるTiの場合には濃度0.08%で純鉄の約1.5倍、Zrの場合には濃度0.5%で約1.3倍となり、以下V、Crの順に影響が大きいことを示した。また反応速度を溶解機構と結びつけて考察し、これら添加元素はメタル表面における空サイ

トの活量を増大させることによって反応速度を大きくし、その効果は窒素との親和力が強い(相互作用係数が負で絶対値が大きい)元素ほど大きいことを示した。さらにFe-Cr合金の脱窒反応速度に関する既往の研究と本測定結果を比較し、よく一致する事実から窒素の溶解及び脱離反応における律速段階は同じであり、脱離速度についても空サイト活量に及ぼす合金元素の影響が存在することを示した。

第5章では溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼすO、Se、Teの影響を1973Kにおいて測定し、その影響について調べた。その結果Oにより反応速度は著しく小さくなり、酸素濃度0.015mass%以下の範囲で測定した窒素の溶解反応の速度定数は、これまでの常圧下での測定値よりも大きく、気相中物質移動の影響を低減した減圧下における脱離反応速度の測定から計算される値とよく一致することを示した。またSe、Teは酸素よりもさらに溶鉄中への窒素の溶解反応を著しく妨げることが示した。これら反応速度が小さくなる理由をO、Se、Teが溶鉄中で表面活性であることから、これらの元素がメタル表面上の吸着サイトを占有し窒素の溶解反応を直接妨げるとするモデルによって整理し、速度定数の濃度依存性から[mass%]基準の吸着係数 $K_O$ 、 $K_{Se}$ 、 $K_{Te}$ としてそれぞれ144、1400、2390を得た。これらの値を表面張力測定から得られる値と比較し、溶解反応機構においてメタル表面上に吸着した窒素分子が解離する過程が律速段階であると結論した。

第6章では0~60mass%Cr(1873K)、60mass%Cr(1973K)及び、6.2、

mass%V(1973K)において速度定数の窒素分圧依存性( $P_{N_2}=0.1\sim 0.9\text{atm}$ )を測定し、溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす窒素自身の影響について調べた。その結果、窒素の吸着係数は酸素などに比べ非常に小さく、窒素は溶鉄中でほとんど表面活性ではないこと及び、純鉄に比べFe-Cr合金の窒素の吸着係数は大きいことを示した。その吸着係数の値は、1873Kにおいて $\sqrt{P_{N_2}}$ 基準では純鉄の0.0419からFe-60mass%Cr合金で0.128となる。またVの影響はさらに大きく、1973K、6.2mass%Vでの値は0.260と純鉄のときの約6倍となることを示した。

第7章ではCaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-CaF<sub>2</sub>系酸化物融体中への窒素の溶解反応速度を測定し、その反応機構について考察した。その結果純鉄に比べスラグ中への窒素の溶解反応速度定数は非常に小さいこと、速度定数の温度依存性は大きく、活性化エネルギーは純鉄の場合63.2kJ/molであるのに対し、40mass%CaO-60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mass%の場合224kJ/mol、50mass%CaO-50mass%SiO<sub>2</sub>の場合581kJ/molであることを示した。またCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCaO-SiO<sub>2</sub>各二元系融体において速度定数はナイトライドキャパシティーの変化と似た傾向を示した。さらに速度式を窒素分圧に対して一次とした場合、溶解反応速度定数は一般に酸素分圧及び窒素分圧の影響を受けないことを示した。

このように本論文では溶鉄中への窒素の溶解反応速度に及ぼす種々の合金、不純物元素の影響を調べ、またCaO系酸化物融体中への窒素の溶解反応速度を測定した。これら窒素の溶解化学反応速度の絶対値及び添加元素の影響を明らかにしたことにより、RH等の真空脱ガス

処理における脱窒速度を見積もる等、製鉄、製鋼の各工程における窒素の挙動を把握することができる。

## 謝辞

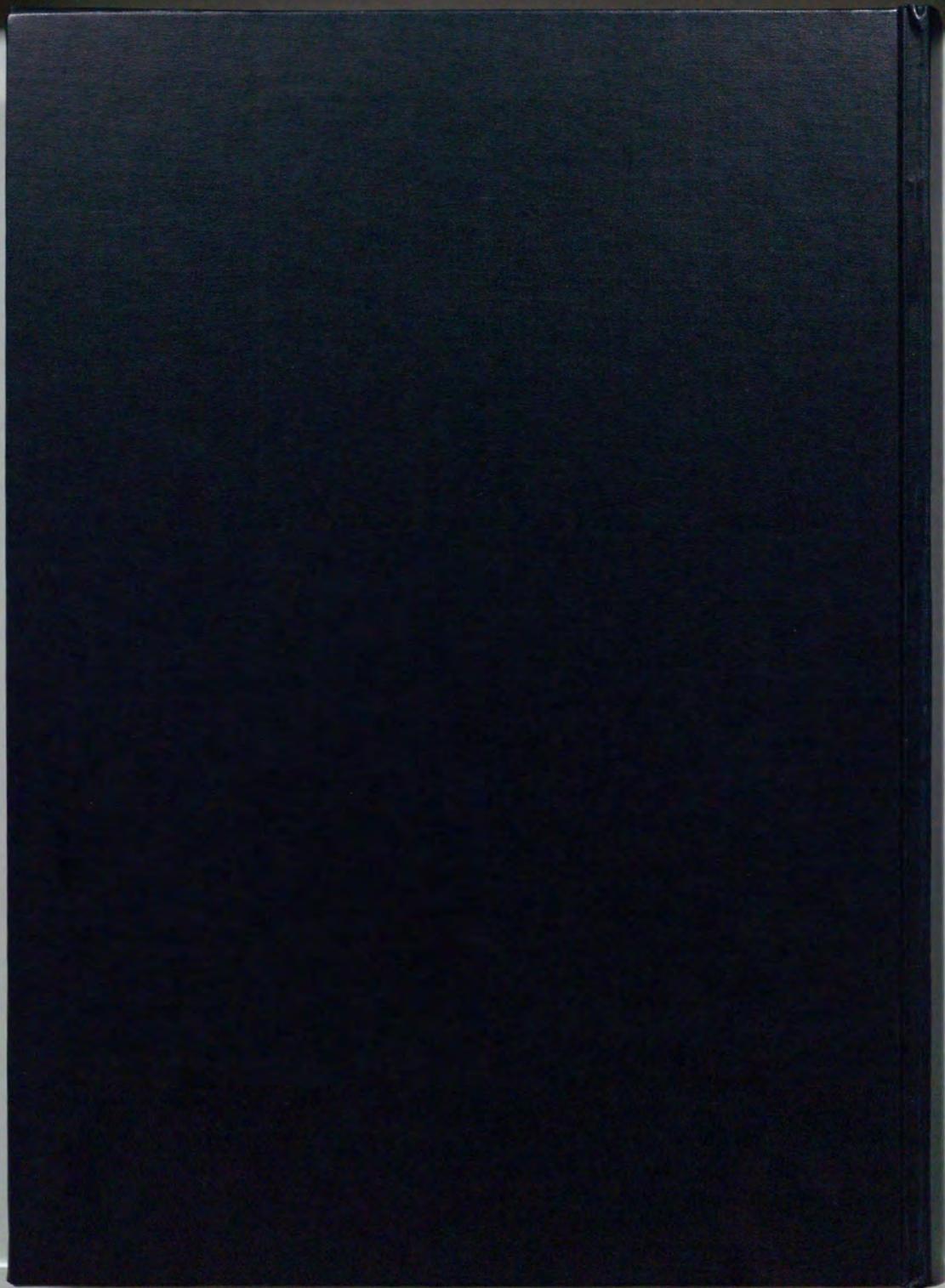
本研究を行うにあたり、適切にご指導をしていただきました、佐野信雄教授、森田一樹助教授に深く感謝いたします。

また実験にあたって御助力をいただいた鈴木吉哉博士、中村成子氏、森満美子氏に心から感謝いたします。

また本研究において貴重な助言をしていただきました月橋文孝助教授、東北大学の長坂徹也助教授に深く感謝いたします。

そして実験装置を組むにあたって部品を作成していただきました工作室の木村暢生氏、杉田洋一氏に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、実験全般にわたり常に相談、協力を惜しまれなかった佐野研究室の大学院生の皆様に、こころより御礼申し上げます。





**Kodak Color Control Patches**

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

**Kodak Gray Scale**

**C Y M**

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

© Kodak, 2007 TM, Kodak