



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	窒素の溶鉄中透過率と拡散層の厚さの決定
Author(s)	新谷, 光二
Citation	北海道大學工學部研究報告, 80, 113-117
Issue Date	1976-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41360
Type	departmental bulletin paper
File Information	80_113-118.pdf



窒素の溶鉄中透過率と拡散層の厚さの決定

新 谷 光 二*

(昭和 50 年 12 月 27 日受理)

Permeability of Molten Iron with Nitrogen and Determination of Thickness of Diffusion Layer

Kôji ATARASHIYA

(Received December 27, 1975)

Abstract

The surface of molten iron in an Al_2O_3 -crucible was divided into two parts by Al_2O_3 -tube into which nitrogen and argon could not permeate. One part of the surface was kept in argon atmosphere and the other part was kept in nitrogen atmosphere. Nitrogen which permeates the Ar-side throughout the molten iron was measured. Then, diffusion phenomena of nitrogen were discussed and the following conclusions were obtained.

(1) Permeation rate of nitrogen was unchanged as the flow rate of argon was rapid. And, a nearly constant value of $D_N/\Delta l$ was obtained. Where, D_N is the diffusion coefficient of nitrogen in molten iron and Δl is the thickness of diffusion layer in molten iron. Thus, the rate controlling step of permeation of nitrogen in molten iron is the diffusion process of nitrogen in molten iron.

(2) At $1,600^\circ\text{C} \sim 1,630^\circ\text{C}$,

$$D_N/\Delta l = 2.4 \times 10^{-2} \sim 5.1 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$$

was obtained.

(3) Diffusion coefficient of nitrogen in molten iron is $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ at $1,600^\circ\text{C}$, then the thickness of diffusion layer in molten iron is $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ when a high frequency electric furnace is used for melting.

1. ま え が き

一般に、製鉄製鋼反応のような高温の化学反応は化学的因子よりは拡散などの物理的因子によって律速されることが多い。溶鉄中の窒素の溶解反応について、わが国で初めてこのことを理論的に予測し¹⁾、実験的に明らかにしたのは丹羽ら²⁾である。すなわち、窒素の溶解速度は

$$dn/dt = (D_N S / \Delta l V) (C_e^N - C_b^N) \quad (1)$$

の如くなる。ここで D_N は溶鉄中窒素の拡散係数、 S は気相溶鉄界面の表面積、 Δl は溶鉄中拡散層の厚さ、 V は溶鉄の容積、 C_e^N は気相窒素と平衡する溶鉄中窒素濃度、 C_b^N は溶鉄バルクの窒

* 附属金属化学研究施設 高温化学部門

素濃度である。

今、高周波電気炉によって鉄の熔融を行い、窒素の溶解を論じる場合、溶鉄バルクでは対流や電磁攪拌効果によって窒素濃度はいち早く均一となり、この攪拌効果の及ばない溶鉄表面の拡散層内の窒素の移動が溶解速度を律速するのである。

しかし、其の後の Pehlke ら³⁾や井上ら⁴⁾の研究によって、溶鉄中に酸素や硫黄などの表面活性成分が存在する場合は溶鉄表面の窒素の吸着反応あるいは脱着反応も律速過程となるとの考えが提出された。これらの実験事実の説明については冒頭に述べた一般的理解に反することであるので、この考えに対する反論や修正論も提出されている⁵⁾。一方、不破ら⁶⁾や森ら⁷⁾の溶鉄からの脱窒反応の研究によれば、律速過程は同様 $2N \rightarrow N_2$ なる界面反応であるとされている。このことは窒素の溶解の機構と脱着の機構が異なることを示しており、即座に受け入れ難いものである。

これらのことに注目すると、溶鉄中への窒素の溶解とそれからの脱着を含む溶鉄中の窒素の透過に関する研究は溶鉄中の窒素の挙動を知るうえで極めて重要である。

また、溶鉄中の窒素の拡散係数の測定は二、三の研究があるのみで完全に解明されていない。すなわち、拡散対法による Almqvist⁸⁾の測定値、毛細管貯蔵法による Schwerdtfeger⁹⁾、丹羽と新谷¹⁰⁾、井上ら¹¹⁾の測定値他が知られている。本研究では溶鉄中の窒素の拡散係数を単独には求められないが、 D_N/dl なる量を求めることができる。 D_N については測定値があるので、 dl を評価できるのである。

2. 実験方法

実験装置を図1に示した。実験の手順は次の通りである。表1の組成からなる板状電解純鉄をアルミナ製ルツボに詰め、石英反応管内に装填する。アルミナ製のガス隔壁浸漬管はOリングによって上下動ができるようになっている。高周波電気炉による溶解の前にアルミナ浸漬管は上げておく。一旦、石英反応管を真空にした後、水素を1気圧で流しながら、高周波加熱によって純鉄を溶かし、さらに数分間水素還元を行う。温度の測定は光高温計で補正しつつ、Pt-PtRh 熱電対によって行った。その後、石英反応管内を再度真空にして予め測定しておいた移動距離だけアルミナ浸漬管を下げる。この場合、アルミナ浸漬管は溶鉄中に3~4 mm 程度浸漬する。このことによってアルゴン側の流路と窒素側の流路とは遮断されることになり、溶鉄中を経てのみ通じている。なおアルミナ浸漬管はアルゴンおよび窒素を透過しないことは前もって調べられた。徐々にアルゴンと窒素を同圧力を示すように反応管に導き測定を開始

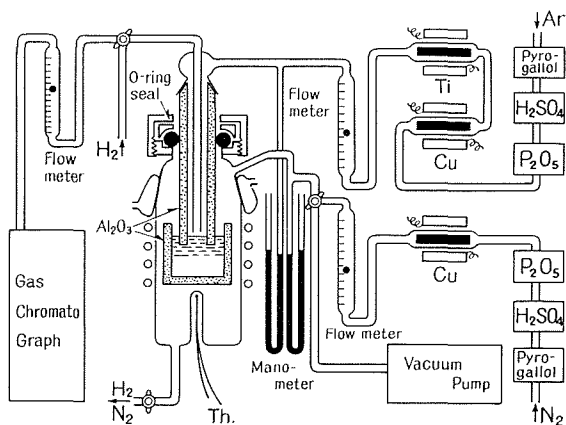


図1 実験装置

表1 電解純鉄の化学組成 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.008	0.001	0.001	0.005	0.007	0.005	0.004	0.001

する。この場合、窒素 1 気圧側では溶鉄中への窒素の溶解がおり、アルゴン 1 気圧側では窒素の脱着が観察される。したがって、アルゴンを一定流量で流しつつ一定時間毎に試料採取して、ガス・クロマトグラフィーによってアルゴン中の窒素を分析することにより、窒素の透過速度を求めることができる。

純粋なアルゴンおよび窒素を用いるため、ピロガロールで脱酸素を行い、硫酸、五酸化リンで脱水したのち、加熱した銅網上を通して脱酸素を行なった。またアルゴン中に含有される微量の窒素を除くために加熱したスポンジ・チタン中を通して精製した。

実験装置の中で、ルツボ部分を拡大して模式的に示したのが図 2 である。 Δl_1 , Δl_2 で示されている部分が溶鉄中に生じる拡散層であり、 Δl_3 で示されているのはアルゴン中に生じる気相拡散層である。ここで、アルミナ浸漬管の中心に排気用の石英管を用いて、脱着する窒素を速かに回収するようにした。さらに図 3 には気相側、液相側での窒素の濃度分布を模式的に示した。前述したように溶鉄バルクの窒素濃度は均一である。溶鉄中の窒素の透過速度は濃度勾配を形成している拡散層内の窒素の拡散により律せられるとするならば、 Δl_1 , Δl_2 , Δl_3 に関するそれぞれの窒素透過の速度式は (1) 式に示されたような形となり次の如く書くことができる。すなわち

$$dn_1/dt = (D_N S_{N_2} / \Delta l_1) (C_e^N - C_b^N) \quad (1')$$

$$dn_2/dt = (D_N S_{Ar} / \Delta l_2) (C_b^N - C_{Ar}^N) \quad (2)$$

$$dn_3/dt = (D_N S_{Ar} / \Delta l_3) (C_{Ar}^N - C_{Ar-N_2}^N) \quad (3)$$

となる。窒素の溶鉄中透過の場合には溶解のときの (1) 式に入っていた溶鉄の容積には無関係な速度式が得られる。ここで、 S_{N_2} , S_{Ar} はそれぞれの気相と溶鉄との接触界面の表面積を、 C_{Ar}^N , $C_{Ar-N_2}^N$ は図 3 に示されている部位の窒素濃度を示す。これらの式は窒素の濃度勾配が与えられれば、窒素の透過速度は表面積と拡散係数に比例し、拡散層の厚さに反比例することを示している。定常状態では溶鉄バルクの窒素濃度はアルゴンと窒素とに接する溶鉄表面積の比によって決まり、溶解する窒素量と脱着する窒素量とは等しくなって次式が成立する。

$$dn_1/dt = dn_2/dt = dn_3/dt \quad (4)$$

これにより、 $D_N / \Delta l$ なる量を決定することができる。 C_e^N は実験温度における窒素 1 気圧下の窒素飽和溶解度であり Schenck ら¹²⁾ の測定値を用いた。 C_b^N は溶鉄バルクの窒素濃度であるが、高周波電気炉による加熱を突然打切って試料を炉内急冷して分析に供し、ケールダール法¹³⁾

を用いて決定できる。また、 $C_{Ar-N_2}^N$ はアルゴン中へ透過してきた窒素の濃度であり、ガス・クロマトグラフィーによる分析値である。ここで $C_{Ar}^N \doteq C_{Ar-N_2}^N$ を仮定すれば、 C_b^N は

$$C_b^N = (C_e^N S_{N_2} + C_{Ar}^N S_{Ar}) / (S_{N_2} + S_{Ar}) \quad (5)$$

の如く計算で求めることが可能である。この

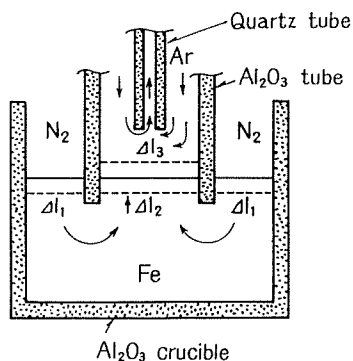


図 2 ルツボ部詳細と拡散層

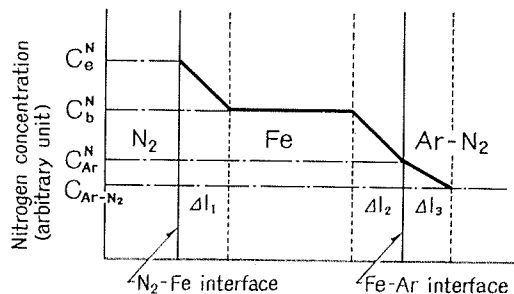


図 3 気相、液相における窒素の濃度分布

ようにして(1)式, (2)式の値が決定できる。定常状態に達すると窒素の透過量は一定となるのでこのことから測定開始から定常状態に到達する迄の時間は約15分と測定された。また実験完了後の溶鉄バルクの窒素濃度は試料採取部位による変化はほとんどなく, 均一であり, これらを(5)式による計算値と比較しても良く一致しており, 先の $C_{Ar}^N \approx C_{Ar-N_2}^N$ なる仮定は妥当性が認められた。なお, 本実験方法は著者の考案になる新規な研究手法である。

3. 実験結果と考察

実験結果を表2に一括して示した。実験は窒素に接する溶鉄界面の表面積を変化させるために2種のルツボによって行った。また, アルゴンの流速の影響を調べた。

表 2 実 験 結 果

アルゴン 流量 (ml/min)	アルゴン 中窒素 (vol%)	C_{Ar}^N (wt%)	S_{N_2} (cm ²)	C_b^N (wt%)	dn/dt (g/sec)	$C_c^N - C_b^N$ (g/cm ³)	$C_b^N - C_{Ar}^N$ (g/cm ³)	$D_N/\Delta l_1$ (cm/sec)	$D_N/\Delta l_2$ (cm/sec)	温度 (°C)
110	4.71	0.0098	5.0	0.039	10.8×10^{-5}	0.42×10^{-3}	2.06×10^{-3}	5.1×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1600
180	2.80	0.0075	5.0	0.038	10.5×10^{-5}	0.49×10^{-3}	2.15×10^{-3}	4.3×10^{-2}	4.3×10^{-2}	1600
55	4.40	0.0094	3.3	0.036	5.0×10^{-5}	0.63×10^{-3}	1.88×10^{-3}	2.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}	1630
55	4.90	0.0100	3.3	0.036	5.6×10^{-5}	0.63×10^{-3}	1.83×10^{-3}	2.7×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1630
110	3.20	0.0081	3.3	0.036	7.3×10^{-5}	0.63×10^{-3}	1.97×10^{-3}	3.5×10^{-2}	3.3×10^{-2}	1630
180	1.95	0.0063	3.3	0.035	7.3×10^{-5}	0.71×10^{-3}	2.02×10^{-3}	3.1×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1630

(注) $C_e^N = 0.045\%$ $S_{Ar} = 1.13 \text{ cm}^2$ C_b^N は(5)式により計算した。

$D_N/\Delta l$ なる量は $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ から $5.1 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ までばらついたが, この種の実験としては良く一致した結果が得られたとみなし得る。すなわち, 窒素に接する溶鉄界面の表面積が変化しても溶鉄バルクの窒素濃度に変化が表われるだけで, $D_N/\Delta l$ は大きくは変らなかった。また, アルゴンの流速の影響も $D_N/\Delta l$ には大きな変化を与えなかった。

溶鉄表面における拡散層 Δl_1 , Δl_2 は攪拌によっては除去できない濃度勾配発生層であることを考慮すれば当然 $\Delta l_1 = \Delta l_2$ とならなければならない。

今, 溶鉄中の窒素の拡散係数として丹羽と新谷による測定値¹⁰⁾ $D_N = 1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いて Δl の評価を試みると, $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ から $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ の間の値となる。 Δl の値は溶鉄の溶融状態によって, 必ずしも一定値とならなければならないものではないが, 10^{-3} cm のオーダーは従来他の方法で求められていた値¹⁴⁾ と良く一致するので妥当な結果といえる。

従来, 言われてきたように^{6), 7)}, もし溶鉄への窒素の溶解とそれからの脱着とに機構上の相異があり, 脱着反応自体が律速過程であったり, 気相拡散層の窒素の移動が律速をしたりしていれば, 溶鉄中の窒素は次第に増加して, 飽和溶解度を示すまでは定常状態とならない筈である。これは実験事実と反することであり, 窒素の溶鉄中透過では溶鉄の拡散層における窒素の拡散が全体の速度を律速していると結論される。

4. おわりに

アルミナ製ルツボ中に溶解した溶鉄の表面を窒素やアルゴン透過しないアルミナ管で二分し, 一方をアルゴン雰囲気, 他方を窒素雰囲気として, アルゴン側に溶鉄中を透過してくる窒素を測定した。これから窒素の透過機構を論じ, 次の結論を得た。

(1) アルゴンの流速を増しても窒素の透過速度や、 $D_N/\Delta l$ の値はほぼ一定値で変らない。これから溶鉄中の窒素の透過の律速過程は溶鉄中の拡散層内の拡散過程であるといえる。

(2) 1600°C~1630°C において

$$D_N/\Delta l = 2.4 \times 10^{-2} \sim 5.1 \times 10^{-2} \text{ (cm/sec)}$$

なる値が求められた。 D_N が $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるので、 Δl は高周波電気炉溶解の場合は $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ である。

本研究の研究費の一部は昭和 45 年度文部省科学研究費補助金 (一般研究) ならびに昭和 45, 46, 47 年度同補助金 (総合研究) によった。研究の実施にあたり、小西信明, 王村英雄, 上平亨の三君の協力を得た。記して感謝する。また、有益な御討論をいただいた恩師丹羽貴知蔵名誉教授ならびに理学部横川敏雄教授に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 丹羽貴知蔵, 下地光雄: 学振報告 19 委 5163 (1958).
- 2) 丹羽貴知蔵, 下地光雄, 山井 徹, 新明正弘: 学振報告 19 委 5696 (1959).
- 3) Pehlke, D. Elliott, J: Trans. AIME 227 (1963) p. 844.
- 4) 井上道雄, 長 隆郎: 鉄と鋼, **54** (1968) p. 19, 鉄と鋼, **52** (1966) p. 1418.
- 5) 盛 利貞, 伊藤秀雄: 学振報告 19 委 8923 (1969), 鉄と鋼 **55** (1969) p. s 69.
- 6) 不破 祐, 万谷志郎・他: 学振報告 19 委 8937 (1969).
- 7) 鈴木 鼎, 伊藤洋平, 森 一美: 鉄と鋼, **54** (1968) p. s 439.
- 8) Almqvist, S: Jernkont Ann., **150** (1966) p. 235.
- 9) Schwerdtfeger, K: Trans. Met. Soc. AIME **239** (1967) p. 134.
- 10) 丹羽貴知蔵, 新谷光二: 鉄鋼基礎共研溶鋼溶滓部会第 3 分科会第 1 回研究会資料, No. 溶 3-2 (1968), 鉄と鋼, **53** (1967) p. s 330.
斎藤恒三・他編: 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (1972) p. 90, 日本鉄鋼協会.
- 11) 井上道雄, 小島 康, 長 隆郎, 上川清太, 山田幸水: 鉄と鋼, **59** (1973) p. 205.
- 12) Schenck, H. *et al*: Archiv. für Eisenhüttenw. **11** (1958) p. 674.
- 13) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 (1966) p. 483, 東京丸善.
- 14) 井上道雄: 学振報告 19 委 8983 (1969).