論説

Paper

加圧雰囲気下での溶鋼への窒素溶解挙動

杉山岳文^{*}，芝田智樹^{*}

Nitrogen Dissolution into Molten Steel under Pressurized Atmosphere

Takefumi Sugiyama and Tomoki Shibata

Synopsis

High nitrogen stainless steels have got a lot of attention recently because of its high material performance. In order to produce steels with nitrogen contents above atmospheric pressure solubility, melting process under pressurized process have been developed. Though nitrogen content in the steels shall be important for the operation, behavior of nitrogen dissolution into molten steel under pressurized atmosphere have not been cleared. Therefore, investigation has done by the use of pressurized induction furnace. The results are follows:

(1) Nitrogen solubility under pressurized atmosphere showed good correlation between observed and calculated value except for high Cr-high N alloy.

(2) The rate of nitrogen dissolution under pressurized atmosphere is expressed by conventional rate equation, and the rate is not associated with atmospheric pressure.

1 . 緒 言

窒素は、ステンレス鋼の強度や耐食性を向上させる効果を有することが知られており、従来から、窒素を活用した窒素含有ステンレス鋼の開発と実用化がなされている。

鋼中に添加可能な窒素量は、合金の組成、窒素添加時の雰囲気圧力および温度に応じて増減することが知られており、窒素含有ステンレス鋼の組成は、窒素を適正量含有可能であり、かつ鋼材の諸性質に対し窒素の添加効果が発揮されるべく、設計されている¹⁾。

近年においては、窒素添加時の雰囲気圧力を大気圧以上に高めることによって、同一組成においてもさらに多量の窒素が添加可能な製造プロセスについて、いくつかの手法が検討され^{2,3)}、欧州では1980年代半ばに加圧ESR法による高窒素鋼の製造が実用化されている。また、上記手法を用いて製造された高窒素鋼の諸性質について、活発な研究がなされている。

高窒素含有ステンレス鋼の製造に際し、鋼へ添加する窒素濃度は、硬さや耐食性といった諸性質に影響を及ぼすと

ともに、過剰な窒素添加は窒素ブロー欠陥を招く恐れがあるため、添加窒素濃度の制御は、高窒素鋼の開発にあたり、非常に重要である。しかしながら、窒素雰囲気下における鋼中の窒素吸収挙動については、そのほとんどが大気圧以下での実験に基づくものであり⁴⁾、窒素加圧雰囲気下での窒素吸収挙動は、高窒素鋼の開発に際し、十分になされているとはいえない。

本報では、1 MPaまでの加圧雰囲気下で溶解が可能な誘導溶解炉を用いて、窒素加圧雰囲気下におけるステンレス溶鋼の窒素吸収挙動を調査した結果について述べる。

2 . 実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に本研究で用いた誘導溶解装置を示す。1 MPaまでの加圧雰囲気下での誘導溶解および casting が可能であり、溶解中に溶鋼の测温とサンプリングが可能な構造となっている。装置の主な仕様を Table 1 に示す。

2.2 実験操作

Table 2 に示す H1、A1 の2種類のステンレス鋼を調査対

2004 年 11 月 25 日受付

^{*} 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

象鋼として選定し、各々について、以下の実験操作によって、窒素吸収挙動を調査した。

- ・純鉄、純 Cr 等を原料として、Table 2 の組成となるように配合し、坩堝内に装入した。
- ・原料装入後炉を密閉し、炉内空気を排気後、窒素ガスを導入して炉内圧力を 0.1 MPa とし、誘導加熱によって溶解した。
- ・装入した全原料の溶解を確認後、さらに窒素ガスを炉内へ導入し、所定の圧力まで加圧した。
- ・所定圧力に到達後圧力を維持し、溶鋼から順次、成分の分析用試料を採取した。

なお、溶解中は、溶鋼を所定の温度とするべく、出力制

Fig.1. Schematic view of pressurized induction furnace.

Table 1. Specifications of experimental apparatus.

Max. weight of melting steels /kg/ch		50
Max. pressure /MPa		1.0
Power supply /kW		60
Inner diameter of crucible /mm		190
Shape of ingots	Top diameter /mm	135
	Bottom diameter /mm	110
	Height /mm	370

Table 2. Chemical compositions of experimental alloys /mass%.

Alloy	C	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
H1	0.025	0.10	0.02	0.02	18.00	0.01
A1	0.030	0.30	0.15	0.20	29.00	0.10

Table 3. Experimental conditions.

Nitrogen pressure /MPa	0.1 ~ 0.9
Steel temperature /K	1803 ~ 1883
Amount of melting /kg	45

御に十分な注意を払った。また、採取試料の窒素濃度は、JIS G1228 に定められた不活性ガス融解 - 熱伝導度法により定量した。実験条件を Table 3 に示す。

3．実験結果と考察

3.1 実験結果

3.1.1 温度の影響

対象鋼 H1 について、溶解中の圧力を 0.17 MPa に保持し、窒素吸収挙動に及ぼす溶鋼温度の影響を調査した結果を Fig.2 に示す。溶鋼温度が低いほど、60 min 保持後の到達窒素濃度が高くなった。なお、45 min から 60 min までの保持中に、窒素濃度が微増しており、60 min 保持後も、完全には平衡値に到達していないものと考えられる。

Fig.2. Changes in nitrogen content of Alloy H1 at 0.17 MPa.

3.1.2 圧力の影響

対象鋼 H1 および A1 について、溶鋼温度を、各鋼種の予想融点 +70 K を狙い、それぞれ 1843 K および 1818 K に保持し、窒素吸収挙動に及ぼす圧力の影響を調査した結果を Fig.3 および Fig.4 に示す。

H1 および A1 とともに、雰囲気圧力の高いほど、60 min 保持後の到達窒素濃度が高くなった。

なお、3.1.1 節と同様に、45 min から 60 min の保持中に、窒素濃度が微増しており、60 min 保持後も、完全には平衡値に到達していないものと考えられる。

3.2 考察

3.2.1 平衡窒素濃度の算出

溶鉄と窒素が窒化物を形成せずに反応する場合の平衡反応式は、式 (1) で示され、その平衡定数は式 (2) のように表されるとされている。式 (2) は常用対数および相互作

Fig.3. Changes in nitrogen content of Alloy H1 at 1843 K.

Fig.4. Changes in nitrogen content of Alloy A1 at 1818 K.

用助係数を用いて式 (3) となる。また、本平衡定数の温度依存性は、学振推奨値を用いると⁵⁾、式 (4) となる。式 (3) および式 (4) より、式 (5) が導かれ、平衡窒素濃度は、相互作用助係数、溶鋼の組成、圧力、温度の各数値から求まる。

$$N_2(g)/2 = N(l-Fe) \quad (1)$$

$$K = a_N / (9.87P_{N_2})^{0.5} = f_N[\%N] / (9.87P_{N_2})^{0.5} \quad (2)$$

$$\log K = \log f_N + \log[\%N] - (9.87P_{N_2})/2 \\ = e_i^j[\%j] + r_i^{jj}[\%j]^2 + \log[\%N] - (9.87P_{N_2})/2 \quad (3)$$

$$\log K = -518/T - 1.063 \quad (4)$$

$$\log[\%N] = -518/T - 1.063 + (9.87P_{N_2})/2 - e_i^j[\%j] - r_i^{jj}[\%j]^2 \quad (5)$$

なお、数式中の記号の意味は以下のとおりである。

K: 反応の平衡定数

a_N : 窒素の活量

f_N : 窒素の活量係数

P_{N_2} : 窒素分圧 (MPa)

e_i^j : 成分 i に対する成分 j の相互作用助係数

r_i^{jj} : 成分 i に対する成分 j の 2 次の相互作用助係数

[%M]: 溶鋼中の成分 M の濃度 (mass%)

T: 溶鋼の温度 (K)

3.2.2 平衡窒素濃度に及ぼす温度の影響

Fig.2中の最終到達窒素濃度を平衡窒素濃度と仮定し、平衡窒素濃度に及ぼす温度の影響について、実験値と計算値を比較した。これを Fig.5 に示す。

Fig.5 中の計算値 A は、式 (5) において、相互作用助係数の温度依存性を考慮せずに平衡窒素濃度を求めた場合であり、温度の影響は実績値と逆の傾向を示している。同図中の計算値 B は相互作用助係数の温度依存性を加味しており、実績値と傾向が一致している。よって、本鋼種については、相互作用助係数の温度依存性も加味した計算式

Fig.5. Effects of steel temperature on nitrogen solubility of Alloy H1.

によって、平衡窒素濃度をより正確に算出できるものと考えられる。従って、以後の解析においては、温度依存性を加味した相互作用助係数を用いた。なお、相互作用助係数の温度依存性は、適用温度範囲に若干の問題があるものの、以下の式(6)～(9)で示す学振推奨式を用いた⁵⁾。

また、Fig.5において、計算値は実績値よりもわずかに高い窒素濃度となっており、その相違は高温側で拡大傾向にある。前述のように、実績値が完全に平衡に達していないことが一因に挙げられるが、原因を明らかにすべく、より厳密な平衡窒素濃度測定実験を含め、検討中である。

$$e_{\text{N}}^{\text{Cr}} = -148 / T + 0.033 \quad (6)$$

$$r_{\text{N}}^{\text{Cr,Cr}} = 1.56 / T - 0.00053 \quad (7)$$

$$e_{\text{N}}^{\text{Mo}} = -33.2 / T + 0.0064 \quad (8)$$

$$r_{\text{N}}^{\text{Mo,Mo}} = -5.57 / T + 0.0025 \quad (9)$$

3.2.3 平衡窒素濃度に及ぼす圧力の影響

Fig.3およびFig.4中の最終到達窒素濃度を平衡窒素濃度と仮定し、平衡窒素濃度に及ぼす圧力の影響について、実験値と計算値を比較した。これをFig.6およびFig.7に示す。なお、各図中の計算値は3.2.2節と同様にして算出した。

Fig.6において、計算値は実績値と良く一致しており、対象鋼 H1 については、平衡窒素濃度におよぼす圧力の影響は、ほぼ計算どおりといえる。

しかしながら、Fig.7において、実績値は高压側において計算値を大きく下回っている。対象鋼 H1 と A1 では、組成的にはCr濃度が大きく異なり、また、Crに平衡窒素濃度を増大させる効果があるため、添加された窒素濃度にも大きな相違が認められる。したがって、本研究で用いたCrの相互作用助係数の値が、実際はより大きな値である可能性がある。また、本研究では、学振推奨値にしたが

い、窒素自身の相互作用助係数は0として平衡窒素濃度を算出したが、対象鋼 A1 のように高濃度の窒素を含有する場合に、その相互作用を考慮しなければならない可能性がある。いずれにせよ、本現象の解明について、更なる調査、検討が必要である。

3.2.4 窒素吸収の反応速度式

窒素吸収反応の律速過程については様々な議論がなされているが、多くの研究者は、溶鉄側境界膜内の窒素の物質移動が律速過程であり、その反応速度式は、1次反応速度式(10)によって示されるとしている。なお、式(10)は境界条件によって式(11)となる。

$$d[\%N] / dt = k' A ([\%N]_S - [\%N]) / V \quad (10)$$

$$\ln \{ ([\%N]_S - [\%N]_0) / ([\%N]_S - [\%N]) \} = k' A t / V \quad (11)$$

なお、数式中の記号の意味は以下のとおりである。

k' : 見かけの物質移動係数 (cm/s)

A : 溶鋼と窒素ガスとの反応界面積 (cm²)

V : 溶鋼の体積 (cm³)

t : 時間 (s)

$[\%N]_S$: 平衡窒素濃度 (mass%)

$[\%N]_0$: 初期の溶鋼中窒素濃度 (mass%)

3.2.5 窒素吸収速度におよぼす温度の影響

Fig.2の窒素濃度の推移について、式(11)を用いて整理した結果をFig.8に示す。1883 Kでは、時間経過に伴い、若干のずれが生じるものの、式(11)の右辺(k' を除く)と左辺は良い比例関係にあるといえる。よって、対象鋼種 H1 については、本実験温度範囲において、窒素吸収の反応速度式は1次反応速度式(10)によって示されるものと考えられる。

Fig.8において、各温度のプロットに対し、切片を0と

Fig.6. Effects of atmospheric pressure on nitrogen solubility of Alloy H1.

Fig.7. Effects of atmospheric pressure on nitrogen solubility of Alloy A1.

Fig.8. Evaluation of nitrogen dissolution rate based on equation (11) at 0.17 MPa.

Fig.10. Evaluation of nitrogen dissolution rate based on equation (11) at 1843 K.

Fig.9. Effects of steel temperature on the rate constant at 0.17 MPa.

Fig.11. Effects of steel temperature on the rate constant at 1843 K.

して線形回帰した場合の傾き、すなわち見かけの物質移動係数 k' を Fig.9 に示す。温度と見かけの物質移動係数に明確な関連性は認められない。1883 K の値が小さいが、これは、 k' 算出時に用いた平衡窒素濃度値は式 (5) より導出した値であり、Fig.5 に示したように、高温側ほど実績値より大きいことに起因するものと考えられる。上記と窒素濃度の分析許容差を考慮すれば、各値の相違は実験誤差の範囲に含まれるものと考えられる。

3.2.6 窒素吸収速度に及ぼす圧力の影響

Fig.3 の窒素濃度の推移について、3.2.5 節と同様の手法によって、Fig.10 を得た。良い直線関係が得られており、対象鋼種 H1 においては、0.25 MPa までの加圧窒素雰囲気における窒素吸収反応においても、その反応速度式は 1 次反応速度式 (10) によって示されるものと考えられる。

Fig.10 中の各プロットに対し、3.2.5 節と同様の手法によって求めた見かけの物質移動係数を Fig.11 に示す。温度と同様、圧力についても見かけの物質移動係数との間に明確な関連性は認められない。本結果も前節と同様に、各値の相違は実験誤差の範囲に含まれるものと考えられる。

なお、窒素の吸収速度は、表面活性成分である [O] により遅くなり、100 ppm 以上でその影響が顕著に表れるとされるが⁶⁾、本実験では十分に低く ([O] < 50 ppm)、影響するとは考えにくい。また、前述したように、対象鋼種 A1 においては、高压側で実績値と計算値に大きな相違が生じており、実際の平衡窒素濃度が不明確である。よって、式 (11) を用いて解析しても、解析結果の妥当性は、疑わしいものとなるため、対象鋼種 A1 については窒素吸収速度に関する検討はしなかった。

4. 結 言

本報では、加圧雰囲気下での誘導溶解が可能な装置を用い、窒素加圧雰囲気下におけるステンレス溶鋼の窒素吸収挙動を調査した結果、以下の知見を得た。

- ・調査対象鋼 H1 においては、溶鋼温度が低いほど、溶鋼の到達窒素濃度は高く、その傾向は相互作用助係数の温度依存性を加味した計算式によって示すことができた。
- ・調査対象鋼 H1 および A1 とともに、溶解中の圧力が高いほど、溶鋼の到達窒素濃度は高く、その濃度は、H1 は実績値と計算値が良く一致した。高 Cr かつ高 N である A1 の実績値は、計算値に比べ、雰囲気窒素分圧が高圧側の領域で、小さな値であった。
- ・調査対象鋼 H1 では、窒素吸収速度は物質移動律速を仮定した反応速度式によってほぼ整理できた。また、見かけの反応速度係数と溶解圧力、温度に相関はみられなかった。

なお、本報の知見を生かして試作した高窒素ステンレス鋼について、その優れた特性が明らかになりつつある⁷⁾。

5. 謝 辞

本研究は、経済産業省のもと、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO 技術開発機構) から委託され、実施したものである。関係各位に感謝する。

(文 献)

- 1) 濱野修次, 古賀猛, 清水哲也, 桂井隆, 西山忠夫: 電気製鋼, **75**(2004), 77.
- 2) P. Pant, P. Dahlmann, W. Schlump and G. Stein: Steel Research, **58**(1987), 118.
- 3) G. Torkhov, Y. Latash, R. Fessler, A. Clauer, E. Fletcher, A. Hoffmann: J. Metals, **30**(1978), 12, 20.
- 4) 務川進, 水上義正, 上島良之: 鉄と鋼, **84**(1998), 411.
- 5) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値 (1984)
- 6) 長隆郎, 山田哲夫, 井上道雄: 鉄と鋼, **62**(1976), 334.
- 7) 平成15年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書「高硬度・高耐食性を兼ね備えた次世代高窒素鋼の開発」。