黒鉛ルツボ中で溶融した $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 元系溶滓の窒素溶解度

下尾 聰夫* 木村 弘* 河合正雄*

Toshio Shimoo, Hiroshi Kimura and Masao Kawai : Solubility of Nitrogen in Molten Ternary Slags of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Graphite Crucibles. A study was made on the solubilities of nitrogen in molten ternary slags of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in graphite crucibles. At higher temperatures, the following reaction takes place :

However, at lower temperatures the change of the composition due to the formation of SiO is negligibly small. The forms of nitrogen dissolved in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag are supposed to be CN^- and N^{3-} . As a general rule, the solubility of nitrogen in molten slag decreases with increasing silica content, and increases with increasing lime content. The solubility can be qualitatively explained by the activity of free oxygen anion in molten slag.

(Received March 29, 1971)

I. 緒 言

近年、諸外国においても、溶滓の窒素吸収に関する研究が数多くなされているが^{(1)~(14)}、溶滓の窒素の吸収機構およびその存在形態については、未だ十分には解明されていないのが現状である。ここに、著者らは溶滓の窒素吸収について一連の研究を行なうこととし、まず前報⁽¹⁵⁾では黒鉛ルツボ中で溶融した $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 2 元系溶滓の窒素溶解度について報告した。今回は引き続き、鉄鋼製錬における基本的なスラグである $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 元系溶滓の黒鉛存在下における窒素溶解度を測定するとともに、窒素吸収反応および溶滓中の窒素の存在形態についても若干の検討を加えた。

II. 実験方法

使用した実験装置は前報⁽¹⁵⁾のものと同一である。スラグ成分である CaO は試薬特級の CaCO_3 を仮焼したもの、

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

- (1) В.М. Камышов, О.А. Есин и С.К. Чучмарев : Изв. Вузов. Черная металлургия, 7 (1964), No. 7, 24.
- (2) С.К. Чучмарев, О.А. Есин и В.М. Камышов : Изв. Вузов. Черная металлургия, 8 (1965), No. 2, 5.
- (3) С.К. Чучмарев, О.А. Есин и В.М. Камышов : Изв. Вузов. Черная металлургия, 7 (1964), No. 9, 11.
- (4) Ю. Г. Орлов и С. И. Филиппов : Изв. Вузов. Черная металлургия, 10 (1967), No. 7, 11.
- (5) E. Schürmann, F. J. Hufnagel und A. Drevermann : Stahl u. Eisen, 87 (1967), 645.
- (6) G. Mahn, P. Ottmar und H. Voigt : Stahl u. Eisen, 89 (1969), 262.

Al_2O_3 は純度 99.6% 以上のアルミナ、また SiO_2 は不透明石英を粉碎したものを使用し、供試材の調整は前報のごとく行なった。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 元系溶滓の窒素溶解度を測定する場合に問題となる点は、 SiO_2 が黒鉛によって SiO に還元されて蒸発することである。予備実験において、前報と同様に 750 cc/min の流量の $\text{N}_2\text{-CO}$ 混合ガスを溶滓中に浸漬した黒鉛パイプを通して溶滓中に吹き込むと、 SiO の蒸発が促進されることが明らかになったので、今回は $\text{N}_2\text{-CO}$ 混合ガスを溶滓表面に吹きつける方法を採用し、黒鉛ルツボに孔のある黒鉛製のふたをすることにより、 SiO の蒸発を極力防止することに努めた。その他の実験方法は前報と同様であるが、使用した混合ガスはすべて $P_{\text{N}_2}=0.92 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}}=0.08 \text{ atm}$ である。

III. 実験結果ならびに考察

1. 40 CaO -40 SiO_2 -20 Al_2O_3 3 元系溶滓の見かけの窒素溶解度

- (7) H. Bosch, H. P. Haastert und E. Köhler : Arch. Eisenhütt., 40 (1969), 271.
- (8) W. Oelsen, H. G. Schubert und O. Oelsen : Arch. Eisenhütt., 40 (1969), 277.
- (9) W. Oelsen, H. Keller und K. H. Sauer : Arch. Eisenhütt., 40 (1969), 911.
- (10) W. Oelsen, K. H. Sauer und H. Keller : Arch. Eisenhütt., 40 (1969), 925.
- (11) W. Oelsen, H. Keller, H. G. Schubert und H. Brockmann : Arch. Eisenhütt., 40 (1969), 939.
- (12) W. Oelsen, H. Keller und H. G. Schubert : Arch. Eisenhütt., 41 (1970), 391.
- (13) W. Oelsen, K. H. Sauer, H. G. Schubert und R. Winzen : Arch. Eisenhütt., 41 (1970), 829.
- (14) A. Majdič, W. J. Ammerling und H. Schenck : Arch. Eisenhütt., 41 (1970), 11.
- (15) 下尾, 木村, 河合 : 金属学会誌, 35 (1971), 417.

重量比で $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 40 : 40 : 20$ のスラグは高炉滓の組成に近く、また融点が高いので広範囲な温度範囲で窒素溶解度の測定を行なうことができる。したがって、この組成のスラグについて種々の検討を加えた。

Fig. 1 は上記組成のスラグを 1400° 、 1450° および 1500°C の各温度において前記の N_2 - CO 混合ガスと反応させた場合の窒素吸収量と反応時間との関係を示す。いずれの場合にも、6~8 hr の反応時間で窒素吸収量はほぼ一定値に達している。しかし 1550°C では Fig. 2 に示すように窒素吸収量は反応時間の経過とともに増大し、12 hr 後においてもなお顕著な増加の傾向を示した。

Fig. 1 Variation of nitrogen content in 40 CaO-40 SiO_2 -20 Al_2O_3 melt with reaction time ($P_{\text{N}_2} = 0.92 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}} = 0.08 \text{ atm}$)

Fig. 2 Variation of contents of silica and nitrogen in 40 CaO-40 SiO_2 -20 Al_2O_3 melt with reaction time

これは溶滓中の SiO_2 が黒鉛によって還元され、次式のように $\text{SiO}(\text{g})$ となって蒸発するので溶滓組成が変化するためである⁽¹⁶⁾。

(16) W. A. Krivsky and R. Schumann, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), 904.

Fig. 2 は 1500°C および 1550°C において 40 CaO-40 SiO_2 -20 Al_2O_3 のスラグを N_2 - CO 混合ガスと反応させた場合の SiO_2 量と窒素吸収量の時間的な変化を示す。 1550°C ではかなりの SiO_2 量の減少が認められ、反応時間 12 hr 後では SiO_2 の減少量は約 5 wt% にも達している。また炉上部の低温部分にかなりの量の白色粉末状の附着物が観察された。これは (1) 式の反応によって生成した $\text{SiO}(\text{g})$ の一部が炉の低温部で酸化されて SiO_2 として析出して附着したものと考えられる。このように 1550°C ではスラグの組成変化が著しく、窒素吸収値も一定値を示さない。一方 1500°C においても Fig. 2 から僅かではあるが SiO_2 の減少が認められ、(1) 式の反応が進行していることを示唆している。しかしながら、Fig. 1 および Fig. 2 から 1500°C 以下ではほぼ一定値がえられているので、窒素吸収反応におよぼす SiO の蒸発の影響を無視して、見かけの窒素溶解度とする。

Fig. 3 は 1400° 、 1450° および 1500°C における上記組成のスラグの見かけの窒素溶解度の対数値と絶対温度の逆数との関係を示す。ほぼアレニウス型の関係が満足されており、最小自乗法により次の関係式が求められる。

$$\log (\text{wt} \% \text{N}) = -23400/T + 12.7 \quad (2)$$

Clausius と Clapeyron の式より見かけの溶解熱を計算すると 102 kcal/mol となり、前報⁽¹⁵⁾ の 50 wt% CaO-50 wt% Al_2O_3 のスラグの見かけの窒素溶解熱 107 kcal/mol とほぼ同じ値である。

Fig. 3 Temperature dependence of nitrogen content in 40 CaO-40 SiO_2 -20 Al_2O_3 melt

2. CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 元系溶滓の窒素吸収反応

Table 1 は各温度における窒素含有量 (wt%) と炭素含有量 (wt%) との比 (N)/(C) を示す。 1500°C 以下の温度では見かけの溶解度を、また 1550°C の場合には前述のように一定値がえられなかったため、12 hr 反応させた場合の吸収量を示した。

前報⁽¹⁵⁾ において著者らは黒鉛ルツボ中で溶融した CaO- Al_2O_3 2 元系溶滓中の窒素の形態について論及し、 CN^- および N^{3-} の存在は確実であるが、 CN_2^{2-} としての存否は明らかでないと報告した。Чучмаев ら⁽²⁾ は CaO-SiO₂- Al_2O_3

Table 1 Ratio of nitrogen content to carbon content in 40 CaO-40 SiO_2 -20 Al_2O_3 melts at various temperatures

Temp. (°C)	(N) wt%, mean	(C) wt%, mean	(N)/(C) ratio
1400	0.043	0.068	0.63
1450	0.147	0.070	2.10
1500	0.264	0.080	3.30
1550	2.01	0.104	19.3

$$\text{CN}^- : (\text{N})/(\text{C}) = 1.17, \text{CN}_2^{2-} : (\text{N})/(\text{C}) = 2.33$$

3 元系溶滓中の窒素はすべて CN^- として存在すると報告している。著者らはベルリン青発色法によって 3 元系溶滓に CN^- を検出したが、以下に論述するように、窒素の形態は CN^- のみとは考えられない。

3 元系溶滓中の窒素および炭素がすべて CN^- として存在していると仮定すると、 CN^- の窒素と炭素の化学量論比 (重量比) は $(\text{N})/(\text{C}) = 14/12 = 1.17$ を満足するはずであるが、Table 1 に示すように 1450°C 以上の温度では $(\text{N})/(\text{C}) > 1.17$ となり、 CN^- 以外の形態の窒素の存在を示唆している。また、すべて CN_2^{2-} と考えると $(\text{N})/(\text{C}) = 2.33$ となるはずであるが、1500°C 以上の温度では $(\text{N})/(\text{C})$ の値が更にこの値より大きい。したがって、窒素の存在形態として必然的に N^{3-} が考えられ、とくに 1550°C においては窒素吸収反応が進行中であるといえ $(\text{N})/(\text{C}) = 19.3$ であることから、溶滓中の窒素の大部分は N^{3-} の形態をとっているものと推定される。

すなわち、前報の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 2 元系スラグの場合と同様に、溶滓中の窒素の存在形態として CN^- 、 N^{3-} あるいは CN_2^{2-} が考えられ、黒鉛存在下における溶滓の窒素吸収反応はそれぞれ次の諸反応式で示される。

溶滓はイオン性の融体であり、溶滓中の SiO_2 も (1) 式に示すような分子の形態でなく、酸素アニオンと Si カチオンからなる複合アニオンの形態をとり、その形態はスラグ組成によって異なるが、いま仮に SiO_4^{4-} であるとすれば、(1) 式の反応は次のアノード反応と考えるのが適切である。

すなわち、 $\text{SiO}(\text{g})$ の蒸発によって単にスラグ組成が変化するだけでなく、この反応によって生じた電子 e^- を窒素が獲得して CN^- 、 N^{3-} あるいは CN_2^{2-} のアニオンとなって溶滓に窒素が吸収されるというカソード反応が併起する。この場合の窒素吸収反応はそれぞれ次のようになる。

したがって、(6) 式のアノード反応を無視できる 1500°C 以下の温度では、窒素吸収は主として (3)、(4) あるいは (5) 式の反応によって起こり、一方 1550°C 以上の温度になると (6) 式のアノード反応の進行が顕著になり、(3)~(5) 式の反応以外に (7)~(9) 式の反応 (前述の $(\text{N})/(\text{C})$ 比から考えて、主として (8) 式の反応) によっても窒素吸収が起こるものと考えられる。すなわち、(2) 式の関係式より外挿して 1550°C における見かけの窒素溶解度を計算すると 0.68 wt% N となり、これは (3)~(5) 式の反応に基づいて吸収されるはずの窒素量である。ところで、1550°C で 12 hr 反応させた溶滓の窒素吸収量は Table 1 に示すように 2.01 wt% N であり、これら窒素溶解度の差 1.33 wt% N の大部分は (7)~(9) 式の反応に基づいて吸収された窒素量ということになる。なお、この場合、スラグの SiO_2 量は Fig. 2 に示すようにかなり減少している。後述するように溶滓中の SiO_2 量が減少すると窒素溶解度は増加するから SiO_2 の減少による窒素吸収量の増加分も当然上記の窒素量 1.33 wt% N の中に含まれている。

3. 見かけの窒素溶解度におよぼすスラグ組成の影響

種々の組成の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 元系溶滓の窒素溶解度を測定するにあたっては (6) 式の反応を無視できる 1500°C を実験温度に設定した。

Fig. 4 の 3 元状態図上に示した白丸印は窒素溶解度の測定を行なったスラグの組成であり、また太い実線内は 1500°C における液相領域を示す⁽¹⁷⁾。CaO/ Al_2O_3 比を一定にして SiO_2 wt% を変化させた場合 (a), CaO/ SiO_2 比を一定にして Al_2O_3 wt% を変化させた場合 (b), (c) および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 4 Slag compositions investigated on solubilities of nitrogen in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag at 1500°C

(17) A. Muan and E. F. Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, (1965)

比を一定にして CaO wt% を変化させた場合 (d), (e) の窒素溶解度について測定し, また Al_2O_3 wt% を一定にして CaO/SiO_2 比を変化させた場合 (f), (g) および SiO_2 wt% を一定にして $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を変化させた場合 (h), (i) の窒素溶解度についても測定した. この場合, 実験温度は 1500°C としたのでスラグの組成は大部分液相領域である.

Fig. 5 は $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ と一定にして, スラグの SiO_2 の添加量を変化させた場合の窒素および炭素溶解度と SiO_2 量との関係を示す. 図からわかるように, SiO_2 量が増加すると窒素および炭素溶解度はともに著しく減少するが, とくに炭素溶解度は 10 wt% SiO_2 までに急激に減少している. ただし, 20 wt% SiO_2 の組成で窒素および炭素溶解度に異常値が認められるのは, Fig. 4 からわかるようにこの組成では均一な液相でなく, 固相が共存しているためである.

Fig. 5 Effect of SiO_2 added on contents of nitrogen and carbon in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$) melts

ところで, $\text{MO}-\text{SiO}_2$ 型の珪酸塩融体中のイオン活量については, Toop ら⁽¹⁸⁾ および Masson⁽¹⁹⁾ はそれぞれモデルを設定し, これより理論的に各種のイオンの分率を計算している. Masson は比較的高塩基側のスラグについて検討しているが, Toop らは全組成域にわたって singly bonded O^- , doubly bonded O^{2-} および free oxygen ions O^{2-} のイオン分率を計算して, このうち O^{2-} イオンは溶滓中の SiO_2 量が増加すると減少するとしている. この Toop らの理論は $\text{MO}-\text{SiO}_2$ 2 元系に関するものであるが, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 3 元系スラグにも適用できるものと考えられる. すなわち, 強力な network-former である SiO_2 が増加すると free の酸素アニオンの活量 $a_{\text{O}^{2-}}$ が小さくなる. したがって, 前述の (3), (4) あるいは (5) 式の反応により窒素吸収が行なわれるとすれば, SiO_2 の増加により $a_{\text{O}^{2-}}$ が小さくなり, 窒素溶解度は減少するはずであり, Fig. 5 はこのことを裏書きしている.

Fig. 6 は塩基度 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ および $\frac{2}{3}$ と一定にして, Al_2O_3 添加量を変化させた場合の窒素溶解度と Al_2O_3 量との関係を示す. 窒素溶解度は塩基度 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ の溶滓の方が $\text{CaO}/\text{SiO}_2=\frac{2}{3}$ のものより全般的に高いが, 両者とも Al_2O_3 量の増加による窒素溶解度の変化は同じ傾向を示している. すなわち, Al_2O_3 添加量の少ない場合には窒素溶解度は増加するが, 更に Al_2O_3 を添加すると逆に減少している.

Fig. 6 Effect of Al_2O_3 added on nitrogen contents in $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ melts

CaO は SiO_2 とは逆に強力な network-modifier であるから, 塩基度が大きくなれば $a_{\text{O}^{2-}}$ は大きくなり, (3)~(5) 式の反応から当然塩基度の高い溶滓の窒素溶解度は大きくなることになる.

また Al_2O_3 はスラグ成分として両性的な挙動を示すことが広く知られている. $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ および $\frac{2}{3}$ のスラグでは, Al_2O_3 は, まず塩基成分すなわち network-modifier として挙動して窒素溶解度の増加をもたらすが, ある限度以上になると逆に network-former として作用して窒素溶解度を減少させるものと推定される. 不破ら⁽²⁰⁾ は $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 2 元系スラグの水素溶解度におよぼす Al_2O_3 添加の影響について, 著者らと同様に Al_2O_3 の両性的な挙動により説明している.

Fig. 7 は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ および $\frac{7}{3}$ と一定にして, CaO 添加量を変化させた場合の窒素溶解度と CaO 量との関係を示す. いずれの場合にも, CaO 量が多くなると窒素溶解度は増加し, とくに 40~50 wt% CaO になると窒素溶解度は急激に増加している.

前述したように, 強力な network-modifier である CaO 量が増加すれば, 当然, 窒素溶解度は増加することになる. ところで $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 3 元系溶滓の粘性値は 40~50 wt% SiO_2 の組成付近で急激に減少することが報告されている⁽²¹⁾. この粘性値の急減は network の急激な崩壊によ

(18) G. W. Toop and C. S. Samis: Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 878.

(19) C. R. Masson: Proc. Roy. Soc., **287** (1965), 201.

(20) 不破, 萬谷, 井口: 日本鉄鋼協会編, 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集, (1967).

(21) 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼, 溶滓部会編: 溶鉄溶滓の密度および粘性, (1966).

Fig. 7 Effect of CaO added on nitrogen contents in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts

るものと考えられ、これに伴って aO^{2-} の急増をもたらし、図のように窒素溶解度が顕著な増加を示すものと推定される。

Fig. 8 は Al_2O_3 量を 10 および 20 wt% と一定にした場合の CaO/SiO_2 すなわち塩基度と窒素溶解度との関係を示す。また Al_2O_3 量を 20 wt% と一定にした場合については、Камышов ら⁽¹⁾ も著者らと同一条件で窒素溶解度を測定しているの、その結果も併示した。ここに著者らは均一な液相領域についてのみ測定したが、Камышов らは液相組成に限らずに、より広い範囲の組成について測定している。

Fig. 8 Relation between nitrogen content and CaO/SiO_2

本実験結果によると、塩基度の低い場合には窒素溶解度は塩基度とともに顕著に増加するが、塩基度が高くなるとその増加の傾向は緩やかになっている。一方 Камышов らの結果は本実験結果と著しく異なった傾向を示している。

Fig. 9 は SiO_2 量を 40 および 60 wt% と一定にした場合の窒素溶解度と $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ との関係を示す。40 wt% SiO_2 の場合については、Камышов ら⁽¹⁾ の結果も比較のため図中に併示した。

Fig. 9 Relation between nitrogen content and $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$

いずれの場合にも、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ の値が大きくなると、窒素溶解度は増加するが、その増加の傾向は $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ の値が小さい間は顕著であり、大きくなるにつれて次第に緩やかになっている。

窒素吸収反応が (3)~(5) 式により起こるとすれば、Fig. 8 および Fig. 9 に示したように、 CaO/SiO_2 および $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ の値が大きくなれば aO^{2-} が大きくなり、当然、窒素溶解度は増加することになる。しかしその増加の傾向が Fig. 8, Fig. 9 のごとくなることについては、溶滓の構造あるいはイオンの活量に関して明確でない現状では十分な検討ができない。

以上 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 元系溶滓における見かけの窒素溶解度とスラグ組成との関係について種々の検討を加えたが、Fig. 10 にこれらの窒素溶解度の測定結果を総括した。図中において窒素溶解度を数値 (wt% N) で示し、また 0.10, 0.20 および 0.50 wt% N の等溶解度曲線も併示した。この図から、スラグ組成が CaO のコーナに近づくに

Fig. 10 Nitrogen content in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system at 1500°C ($P_{\text{N}_2}=0.92\text{ atm}$, $P_{\text{CO}}=0.08\text{ atm}$)

つれて窒素溶解度は増加し、逆に遠ざかるにつれて減少するという一般的傾向が認められる。これは、これまで再三述べたように、CaO の増加に伴って、 $a_{O^{2-}}$ が増加し、(3) ~ (5) 式の反応に基づく窒素吸収が進行し、溶滓の窒素溶解度が増加するという推定が、この系全体にわたり一応成立することを示している。

IV. 総 括

黒鉛ルツボ中で溶融した CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 元系溶滓の窒素溶解度を測定し、次の結果をえた。

(1) 高温になると SiO₂ が黒鉛によって還元され、SiO(g)

となって蒸発するので、飽和窒素溶解度は求められない。しかし窒素吸収におよぼすこの反応の影響を無視できる温度で見かけの窒素溶解度を測定した。

(2) 溶滓中の窒素の形態は CN⁻ のみでなく、スラグ中の窒素と炭素の含有量の関係から N³⁻ も存在するものと考ええる。

(3) 本実験の範囲では、CaO 量が増加すると窒素溶解度が増加する傾向があり、SiO₂ は逆の影響を示す。これらの挙動は溶滓中の free oxygen anion O²⁻ と密接な関連をもち、窒素吸収反応は (3) ~ (5) 式によって説明することができる。