$$I_{\text{Fe(III)}} = 3.21 (X_3 - 0.435 X_2),$$

$$I_{\text{Fe(II)}} = 2.63 (X_2 - 0.260 X_3).$$

文 献

- (1) C.Leygraf, S.Ekelund and G.Schön : Scan.J. Metallurgy, **2**(1973), 313.
- (2) 杉本克久, 岸 興作, 池田重良, 沢田可信 : 金属学会誌, **38**(1974), 54.
- (3) 岡本 剛, 橋 孝二, 柴田俊夫, 星野 清 : *ibid.*, **38**(1974), 117.
- (4) J.P.Coad and J.G.Cunningham : J.Electron Spectrosc., **3**(1974), 435.
- (5) K.Asami, K.Hashimoto and Shimodaira : Corr. Sci., **16**(1976), 35.
- (6) I.Olefjord : Proc. 6th Scand. Corros. Congr., (1971), 11-2.
- (7) G.C.Allen, M.T.Curtis, A.J.Hooper and P.M. Tucker : J.C.S. Dalton, (1974), 1525.
- (8) W.E.Swartz and D.M.Hercules : Anal. Chem., **43**(1971), 1774.
- (9) K.S.Kim, A.F.Gossmann and N.Winograd : *ibid.*, **45**(1974), 197.
- (10) R.Bouwman and P.Biloen : Surface Sci., **41**(1974), 348.
- (11) H.Ebel, M.F.Ebel and E.Hillbrand : J.Electron Spectrosc., **2**(1973), 277.
- (12) P.W.Palmberg and T.N.Rhodin : J.Appl. Phys., **39**(1968), 2425.
- (13) R.G.Steinhardt, J.Hudis and M.L.Perlman : Phys. Rev. B, **5**(1972), 1016.
- (14) M.Klasson, J.Hedman, A.Berndtsson, R.Nilsson, C.Nordling and P.Melnik : Physica Scripta, **5**(1972), 93.
- (15) I.Lindau and W.E.Spicer : J.Electron Spectrosc., **3**(1974), 409.
- (16) 広川吉之助 : 金属学会誌, **38**(1974), 1077.
- (17) C.D.Wagner : Anal. Chem., **44**(1972), 1050.
- (18) C.K.Jørgensen and H.Berthou : Trans. Faraday Discuss., **54**(1972), 269.
- (19) C.K.Jørgensen : Chimia (Switz), **25**(1971), 213.
- (20) J.Hedman, K.Klasson, R.Nilsson, C.Nordling, M.F.Sorokina, O.I.Kljushnikov, S.A.Nemnonov, V.A.Trapeznikov and V.G.Zyryanov : Physica Scripta, **4**(1971), 195.
- (21) G.Schön : J.Electron Spectrosc., **1**(1972/73), 377.
- (22) W.B.Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, (1958), 1014.
- (23) M.Klasson, A.Berndtsson, J.Hedman, R.Nilsson, R.Nyholm and C.Nordling : J. Electron Spectrosc., **3**(1974), 427.

還元性雰囲気下における CaO-SiO₂ 2 元系スラグの窒素吸収

木 村 弘* 下 尾 聰 夫*
中 村 秀 樹** 河 合 正 雄*

Hiroshi Kimura, Toshio Shimoo, Hideki Nakamura and Masao Kawai : Absorption of Nitrogen in CaO-SiO₂ Binary Slag under Reducing Atmosphere. This study was made on the absorption of nitrogen in CaO-SiO₂ binary slag with or without carbon saturated iron. The rate of silicon transfer from slag to metal was also measured.

The apparent activation energy of nitrogen absorption was about 150 kcal/mol. The rate of nitrogen absorption increased as the activity of lime, the slag-graphite interfacial area, and the initial content of silicon in metal increased. The nitrogen absorption which depended on the slag-metal interface was accelerated with decrease in its area. These results suggest that the reaction of nitrogen absorption proceeds electrochemically and its rate is controlled by a chemical reaction.

The present results on the reaction of silica reduction agreed with the previous reports studied under an atmosphere of carbon monoxide or argon.

As the cathodic current for silica reduction was much larger than that for nitrogen absorption, it was supposed that the mixed potential of system was approximately determined by the large polarization of silica reduction. Therefore, the rate of nitrogen absorption was considered to be greatly affected by the reaction of silica reduction.

(Received May 23, 1975)

I. 緒 言

前報^{(1)~(3)}まで主として CaO-Al₂O₃ 2 元系スラグの窒素吸収について検討を行ってきた。この系のスラグは電気化学的反応により N³⁻, CN⁻ の形態の窒素ならびに C₂²⁻ の

形態の炭素を活発に吸収し、それらの挙動は複雑である。ところで珪酸塩スラグは一般に CaO 活量が小さいので CN⁻ および C₂²⁻ の吸収はほとんど起らず、主に N³⁻ が吸収されると推定される⁽⁴⁾。このように珪酸塩スラグの窒素吸収反応は比較的単純であると推測されるが、炭素飽和溶

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

** 大阪府立大学大学院 (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai)

鉄が存在する場合にはシリカ還元反応が進行し、これが窒素吸収反応に大きな影響をおよぼすと考えられる。この珪酸塩スラグの窒素吸収については従来 Oelsen⁽⁵⁾、井上⁽⁶⁾によって研究されているが、その反応機構とくにシリカ還元反応の影響については十分解明されているとはいえない。しかも Oelsen らの研究は脱硫反応が同時に進行する条件で実験を行っており、得られた結果の解析は一層困難である。

本研究では珪酸塩スラグとして単純な組成の CaO-SiO₂ 2 元系スラグについて窒素吸収速度を炭素飽和溶鉄が共存する場合と存在しないスラグ単独の場合について種々の条件下で詳細に測定を行なって比較検討した。また炭素飽和溶鉄が共存する場合にはシリカ還元反応速度を測定して窒素吸収反応におよぼす影響についても調べた。

II. 実験方法

合成スラグは試薬特級の CaCO₃ と不透明石英管を粉碎したものを黒鉛るつぼに入れ、Ar 気流中で高周波誘導炉によって溶製したものを鋼板上に急冷して得た。このスラグをさらに大気中で 1000°C に 24 hr 保持し、酸化脱炭を行なった。スラグ組成は Table 1 に示す。これらのスラグの窒素含有量は 10~50 ppm の範囲である。一方炭素飽和鉄は黒鉛るつぼ中に電解鉄と炭素粉末とを混合し、高周波誘導真空炉によって約 3 hr 溶製して得た。その窒素含有量は 5~10 ppm の範囲である。

Fig. 1 は本実験に使用したるつぼの形状を示す。ここにあるつぼ (A) は標準形であり、るつぼ (B) と (C) はスラグ-メタル界面積を変化させる目的で使用した。

原則としてスラグ 100 g、メタル 200 g を黒鉛るつぼに入れタンマン炉内に設置して、炉内を排気し、つぎに Ar を導入した後に 500 cc/min の Ar 気流中で加熱を行なう。所定の温度に到達後 Ar を N₂ に切換え、溶滓表面より 40 mm の高さから内径 4 mm のアルミナ管を通して 2000

Table 1 Slag compositions.

	wt% CaO	wt% SiO ₂
Slag-A	54	46
Slag-B	50	50
Slag-C	45	55
Slag-D	36	64

Fig. 1 Graphite crucible arrangement.

cc/min の N₂ を吹き付けて反応を行なわせた。スラグの窒素吸収におよぼすメタル共存の有無の影響を調べるためにスラグのみを溶解した実験も行なった。さらにスラグとメタルを 2000 cc/min の Ar 気流中で溶解してシリカ還元反応速度を測定し、上記の窒素雰囲気下の結果と比較した。試料採取は一定時間毎にスラグについてはステンレス棒に付着させる方法で、メタルについては石英管吸上法で行なった。スラグおよびメタルの窒素の定量は水蒸気蒸溜-スルファミン酸滴定法によって、またメタルの Si の定量は吸光光度法によって行なった。

III. 実験結果

本実験条件下において進行する諸反応を以下に示す。スラグの窒素吸収反応およびシリカ還元反応が電気化学的に進行することを考慮してすべてイオン式で表示した。また記号 S, Gr, M および G はそれぞれスラグ、黒鉛、メタルおよびガスを意味し、反応界面を表わす。

Fig. 2 は一例として 1610°C において N₂ 雰囲気下で 54 CaO-46 SiO₂ スラグ 100 g、メタル 200 g を黒鉛るつぼ中で溶融し反応させた場合の諸成分の挙動を示す。これは高温で、CaO 活量の大きいスラグの結果であり、本研究に

Fig. 2 Behavior of (N) as N³⁻, (N) as CN⁻, (C) as C₂²⁻, $\bar{\text{N}}$ and $\bar{\text{Si}}$ in 54% CaO-46% SiO₂ slag and carbon saturated iron at 1610°C.

においてスラグの CN^- , C_2^{2-} の吸収が最も活発に進行すると考えられる実験条件である。図からわかるようにスラグ中の N^{3-} およびメタル中の Si の時間変化は著しく大きい。一方 CN^- の吸収量は極く微量であり、またスラグ中に C_2^{2-} および FeO は若干量が含有されているが、いずれもその時間変化はほとんどない。したがって本研究では上記の式(6)~(9)の反応については検討しなかった。Fig.2 はまたスラグからメタルへの窒素の移行反応式(5)が進行することを示しているが、その移行量の絶対値が低いためにスラグの窒素吸収反応およびシリカ還元反応におよぼす影響は無視できると推定される。なお式(5)の反応については次報で検討する。

さて試料採取によるスラグ、メタルの重量減少があることとスラグの N^{3-} およびメタルの珪素濃度の初期値が各実験で若干異なるので、実験結果はスラグが吸収した N^{3-} 量(N) (mg) およびスラグからメタルへ移行した珪素量 Si (mg) で示した。また式(3)の窒素吸収反応界面はスラグ-黒鉛-ガス3相界面であり、その面積の評価は困難である。そこで速度は以下のように単位時間(min)当りにスラグへ移行した窒素量(mg)で表わした。

1. 温度の影響

スラグAについてメタルが共存する場合およびスラグ単独の場合の窒素吸収量(N)と反応時間との関係をそれぞれFig.3および4に示す。メタル共存の有無にかかわらず(N)と時間の間には直線関係が成立し、速度式は次のように表わせる。

$$d(N)/dt = k_N^m \quad (\text{with metal}) \quad (10)$$

$$d(N)/dt = k_N \quad (\text{without metal}) \quad (11)$$

ここに、 k_N^m : メタルが共存する場合の見かけの速度定数 (mg/min)

k_N : メタルが存在しない場合の見かけの速度定数 (mg/min)

メタルが存在する場合にはシリカ還元反応が同時に進行

Fig.3 Effect of temperature on absorption of nitrogen in slag-A with carbon saturated iron.

Fig.4 Effect of temperature on absorption of nitrogen in slag-A without carbon saturated iron.

する。Fig.5 はスラグからメタルへ移行した珪素量 Si と反応時間との関係を示す。またシリカ還元速度におよぼす窒素吸収反応の影響を調べるために Ar 雰囲気中でシリカ還元反応を行なわせた場合の結果をFig.6に示す。図よりシリカ還元速度はそれぞれ式(12)および(13)により示される。

$$d\text{Si}/dt = k_{\text{Si}} \quad (\text{in } \text{N}_2) \quad (12)$$

$$d\text{Si}/dt = k_{\text{Si}} \quad (\text{in } \text{Ar}) \quad (13)$$

ここに k_{Si} : N_2 雰囲気下でのシリカ還元反応速度定数 (mg/min)

k_{Si} : Ar 雰囲気下でのシリカ還元反応速度定数 (mg/min)

以上四つの場合の $d(N)/dt$ と $d\text{Si}/dt$ のアルレニウス・プロットをFig.7に示す。図よりわかるように k_N^m の値は k_N より大きくなっている。また k_{Si} の値は若干ばらつきが認められるが、 k_{Si} の値と概ね一致している。それぞれの直線の傾きより見かけの活性化エネルギーを求めると、窒素吸収反応についてはメタル共存の場合 152 kcal/mol、スラグ単独の場合 154 kcal/mol となり、両者の値はほぼ一致し、一方シリカ還元反応についてはいずれも 77 kcal/mol となった。

ところで実験条件は著しく異なるが、Oelsen ら⁽⁵⁾ もメ

Fig.5 Silicon transferred from slag-A to carbon saturated iron in nitrogen atmosphere.

Fig. 6 Silicon transferred from slag-A to carbon saturated iron in argon atmosphere.

Fig. 7 Arrhenius plots of the rates of nitrogen absorption and silica reduction.

タルが共存する場合のスラグの窒素吸収について報告している。これより計算した見かけの活性化エネルギーは窒素吸収反応では約 59 kcal/mol で本実験の値より著しく低い値であり、一方シリカ還元反応については 69~74 kcal/mol であり、本実験で得られた値とほぼ同じである。

2. スラグ組成の影響

Fig. 8 は 1550°C における k_N^m , k_N と $a_{CaO}^{(7)}$ との関係を示す。図より明かなように $k_N^m > k_N$ が成立する。また a_{CaO} が増加すると k_N^m , k_N はいずれも大きくなり式(14)および(15)の関係が成立する。

$$k_N^m = k^m \cdot a_{CaO} \quad (\text{with metal}) \quad (14)$$

$$k_N = k \cdot a_{CaO} \quad (\text{without metal}) \quad (15)$$

つぎに dSi/dt と $a_{SiO_2}^{(7)}$ との関係を図 9 に示す。図よりシリカ還元速度は a_{SiO_2} に比例して大きくなることからわかる。

$$dSi/dt = k'_Si \cdot a_{SiO_2} \quad (16)$$

すなわちシリカ還元反応は a_{SiO_2} の 1 次反応である。

Fig. 8 Relation between the rate of nitrogen absorption and the activity of lime at 1550°C.

Fig. 9 Relation between the rate of silica reduction and the activity of silica at 1550°C.

3. スラグ-黒鉛およびスラグ-メタル界面積の影響

窒素吸収反応およびシリカ還元反応が前述の式(1)~(4)のように電気化学的に進行することより、式(1)、(2)のアノード反応界面積すなわちスラグ-黒鉛界面積 (AS_{-Gr}) およびスラグ-メタル界面積 (AS_{-M}) の変化は $d(N)/dt$, dSi/dt に影響をおよぼすと考えられる。

Fig. 10 はスラグ-A, 1550°C の場合について $AS_{-M} = 13.2 \text{ cm}^2$ 一定にしてスラグ量を増減させることにより AS_{-Gr} を変化させた時の k_N^m , k_N と AS_{-Gr} との関係を示す。この場合も Fig. 8 と同様 $k_N^m > k_N$ が成立し、またいずれの値も AS_{-Gr} の増加とともに大きくなり、式(17)および(18)の実験式が得られた。

$$k_N^m = 1.3 \times 10^{-3} AS_{-Gr}^{2/3} + 0.067 \quad (\text{with metal}) \quad (17)$$

$$k_N = 1.3 \times 10^{-3} AS_{-Gr}^{2/3} \quad (\text{without metal}) \quad (18)$$

式(17)における右辺第 2 項の定数 0.067 (mg/min) はスラグ-メタル界面積 ($AS_{-M} = 13.2 \text{ cm}^2$) の寄与による窒素吸収速度である。

ところで Fig. 10 の $AS_{-Gr} = 60 \text{ cm}^2$ において k_N の値が低下している。この理由は判然としないが、図に示すように N_2 流量を 2000 cc/min から 3000 cc/min へと増加することによって k_N の値が回復することから、何らかの要

Fig.10 Relation between the rate of nitrogen absorption and the slag-graphite interfacial area.

因によってスラグ表面近傍のガス側の条件が変化しているためであろう。

つぎに A_{s-m} の影響を調べるために、同様にスラグ-A および 1550°C の場合において、前述のつぼ(B)および(C)を用いて、またつぼ(A)でメタル量を3gと極端に少なくして実験を行なった。いずれの場合にもスラグ量の調整により $A_{s-gr} = 40 \pm 3 \text{ cm}^2$ とほぼ一定にした。Fig.11 は k_N^m と A_{s-m} との関係を示す。図よりわかるように k_N^m は A_{s-m} の変化によって見かけ上影響されず、ほぼ一定の値を保っている。

以上のように A_{s-gr} および A_{s-m} を変化させた場合のシリカ還元反応速度について界面積比 $r = A_{s-gr}/A_{s-m}$ との関係により総括したのが Fig.12 である。Fig.12 は単位反応界面積当りのシリカ還元速度 $\dot{r}_{Si} = 1/A_{s-m} \cdot dSi/dt$

Fig.11 Relation between the rate of nitrogen absorption and the slag-metal interfacial area.

Fig.12 Effect of the ratio of interfacial area on the rate of silica reduction (slag-A).

と界面積比 r との関係を示す。同図中に大谷⁽⁸⁾および川合⁽⁹⁾らの 1600°C における結果も併示した。本実験結果は 1550°C の値であるので諸家の結果より低い値であるが、 r の増大とともに $\dot{r}_{Si}$ が大きくなる傾向は一致している。 $\dot{r}_{Si}$ と r との関係は次の実験式で示される。

$$\dot{r}_{Si} = 1.1 \times 10^{-6} \cdot r + 1.6 \times 10^{-6} \text{ (mol/min} \cdot \text{cm}^2 \text{)} \quad (19)$$

$\dot{r}_{Si} (r=0) = 1.6 \times 10^{-6} \text{ (mol/min} \cdot \text{cm}^2 \text{)}$ はスラグ-メタル界面積の寄与によるシリカ還元反応速度である。

4. 初期 Si 濃度の影響

スラグの窒素吸収速度におよぼすメタルの初期 Si 濃度の影響を調べるために、スラグ-A, 1550°C においてメタルへ Si 添加して実験を行なった。Fig.13 は k_N^m , k_{Si} と初

Fig.13 Effect of initial Si on the rates of nitrogen absorption and silica reduction (slag-A, 1550°C).

期 Si 濃度との関係を示す。図より明らかなように初期 Si 濃度の増加にともなって k_N^m は大きくなり、 k_{Si} は逆に小さくなる。

IV. 考 察

1. スラグの窒素吸収反応

前述のように本実験条件下で進行する主要な反応は以下の通りである。

メタルが存在しない場合には、式(1)と(3)の反応が進行し、メタルが共存する場合には式(1)～(4)の反応すべてが進行する。定常状態ではこれらの諸反応は共通の反応電位(混成電位)を形成して電気的中性を保ちながら進行すると考えられる。式(1)～(4)の反応電流をそれぞれ $I_{CO}^{(Gr)}$, $I_{CO}^{(M)}$, $I_{N^{3-}}$ および I_{Si} で表わすと次の関係が成立する。

$$I_{N^{3-}} = I_{CO}^{(Gr)} \quad \text{without metal} \quad (20)$$

$$I_{N^{3-}} + I_{Si} = I_{CO}^{(Gr)} + I_{CO}^{(M)} \quad \text{with metal} \quad (21)$$

一般に電荷移動過程の反応電流 I_x は式(22)で示される。

$$I_x = I_x^0 \exp(z\alpha F\eta_x/RT) - I_x^0 \exp(-z(1-\alpha)F\eta_x/RT) \quad (22)$$

ここに I_x は交換反応電流、 z は荷電数、 α は移動係数として F はファラデー定数である。また η_x は反応過電圧であり、系の混成電位 E_{mix} と式(1)～(4)の単極反応の電極電位 E_x との間に式(23)の関係が成立する。

$$\eta_x = E_{mix} - E_x \quad (23)$$

上記の式(22)において右辺第1項および第2項はそれぞれアノードおよびカソード反応電流である。

メタルが存在しない場合の Fig.8 および 10 の結果は前報⁽¹⁾の結果と一致していて、反応電流と電位との関係によって説明できる。式(1)のアノード反応の電極電位 E_{CO} は式(24)によって定義される。

$$E_{CO} = E_{CO}^0 + RT/2F \ln P_{CO}/a_{O^{2-}} \quad (24)$$

ここに E_{CO}^0 は標準電極電位、 P_{CO} は気相の CO 分圧、 $a_{O^{2-}}$ はスラグ中の O^{2-} の活量である。スラグの a_{CaO} の増加により式(24)の E_{CO} は低下し、 E_{mix} が卑側へ移行する。式(23)より $\eta_N (< 0)$ の絶対値が大きくなり、式(22)においてカソード電流 $I_{N^{3-}}$ が増加する。すなわち Fig.8 のごとく a_{CaO} の増加により k_N は大きくなる。一方 $As-Gr$ の増加は電極電位に影響を与えないが、式(1)のアノード反応電流 $I_{CO}^{(Gr)}$ を大きくして、アノード分極を促進する。したがって E_{mix} が卑側へ移行し、同様にして Fig.10 のごとく k_N が増大することになる。

さてメタルが共存する場合には式(2)のアノード反応も進行するので一層アノード分極が促進される。したがって E_{mix} はメタルが存在しない場合よりさらに卑側へ移行す

ると推定される。このようにして実験結果のごとく $k_N^m > k_N$ の関係が成立すると考えられる。

ところでメタル共存下ではシリカ還元反応も同時に進行し式(21)の関係が成立する。本実験結果から $I_{N^{3-}}$, I_{Si} を計算したところ実験条件によって程度の差はあるが、一般に I_{Si} は $I_{N^{3-}}$ に比較して著しく大きい。すなわちシリカ還元反応による分極の度合いが非常に大きいので、系の反応電位 E_{mix} は事実上シリカ還元反応によって規定されると考えられる。シリカ還元反応の分極は E_{mix} をメタルが存在しない場合より卑側に設定する方向に作用し、 $k_N^m > k_N$ の関係が成立する一因になると考えられる。

式(4)の反応の電極電位 E_{Si} は式(25)で示される。

$$E_{Si} = E_{Si}^0 + RT/4F \ln a_{Si^{4+}}/a_{Si} \quad (25)$$

ここに $a_{Si^{4+}}$, a_{Si} はそれぞれスラグ中の Si^{4+} , メタル中の Si の活量である。上述の推定から E_{Si} の変化は窒素吸収速度に大きな影響をおよぼすと考えられる。スラグの a_{SiO_2} の減少(すなわち a_{CaO} の増大)ならびにメタル中の初期 Si 濃度の増加は式(25)から明らかなように、いずれも E_{Si} を卑側へ移行させる。したがって E_{mix} も低下して $\eta_N (< 0)$ の絶対値が大きくなり、式(22)よりカソード電流 I_N が大きくなる。すなわち Fig.8 および 13 の結果が得られる。

$As-Gr$ および $As-M$ が大きくなると、アノード反応電流 I_{CO}^{Gr} , I_{CO}^M は大きくなりアノード分極が促進される。したがって E_{mix} は卑側へ移行し $I_{N^{3-}}$ は大きくなる。ところで Fig.11 において k_N^m は見かけ上 $As-M$ に影響されていない。そこで $As-M$ の影響を明確にするために、式(21)の関係に基づいて $I_{N^{3-}}$ を $I_{CO}^{(M)}$ と $I_{CO}^{(Gr)}$ との寄与の両者に区分して検討した。

$$I_{N^{3-}} = i_{N^{3-}}^{(S-M)} \cdot As-M + i_{N^{3-}}^{(S-Gr)} \cdot As-Gr \quad (26)$$

ここに $i_{N^{3-}}^{(S-M)}$: スラグ-メタル単位界面積当りの I_{CO}^M による寄与による反応電流 (mA/cm²)

$i_{N^{3-}}^{(S-Gr)}$: スラグ-黒鉛単位界面積当りの I_{CO}^{Gr} による寄与による反応電流 (mA/cm²)

Fig.10 および 11 の結果より計算した $i_{N^{3-}}^{(S-M)}$ を $As-M$ との関係で示したのが Fig.14 である。なおシリカ還元反応電流密度 $i_{Si} = I_{Si}/As-M$ (mA/cm²) も併示した。図より明らかなように $i_{N^{3-}}^{(S-M)}$ と i_{Si} は $As-M$ によって著しい影響を受ける。 $As-M$ が小さくなると $i_{N^{3-}}^{(S-M)}$, i_{Si} の両者とも大きくなるのは、アノード反応電流密度 $i_{CO}^M = I_{CO}^M/As-M$ の増加に起因すると考えられる。なお i_{Si} の値は大谷ら⁽⁸⁾の推定している限界電流密度 $i_L \approx 200$ mA/cm² に達していない。

以上の検討から CaO-SiO₂ 2 元系スラグの窒素吸収反応は電気化学的に進行し、メタル共存下では同時に進行するシリカ還元反応によって著しく影響されると推定される。

珪酸塩スラグの窒素吸収については Oelsen⁽⁵⁾, 井上⁽⁶⁾らによっても測定されている。Fig.15 はこれら諸家の結果と本実験結果とを比較するために、窒素吸収速度と a_{SiO_2}

Fig. 14 Effect of A_{s-m} on i_{Si} and i_{N3-} evaluated from eq. (26).

Fig. 15 Relation between the rate of nitrogen absorption and the activity of silica at 1550°C.

との関係で示す。メタルが存在しない場合には本実験結果と井上らの結果とはその傾向が一致し、 a_{SiO_2} の増加とともに窒素吸収速度は減少する。一方メタルが共存する場合の結果は著しく異なる。すなわち Oelsen, 井上らの結果では a_{SiO_2} が増加するにつれて一旦減少した窒素吸収速度が再び増加するのに対して、本実験結果ではメタルが存在しない場合と同様単調に減少するだけである。

Oelsen らの実験ではメタルに S を含有しているのでシリカ還元反応のみならず脱硫反応も進行する。脱硫反応の進行中はシリカ還元反応が抑制されることが知られていることから、窒素吸収反応も脱硫反応によって大きく影響されると考えられる。また S は N に比較して強力な表面活性成分であるために、スラグへ移行した S が窒素吸収におよ

ぼす影響も考慮する必要がある。しかし詳細が明らかでないものでこれ以上の検討はできない。

井上らの研究は $CaO/Al_2O_3=1$ のスラグに SiO_2 を添加したものであり、 a_{SiO_2} が大きい領域で再び窒素吸収速度が増加するのはシリカ還元反応の影響によると考えている。本研究でも前述のように窒素吸収はシリカ還元反応によって大きく影響されると推定したが、両者の結果は全く逆の傾向を示す。井上らはシリカ還元反応の測定結果を報告していないので、上記の差異が生じた理由は明らかでない。

2. シリカ還元反応

実験結果によれば N_2 , Ar 両雰囲気下のシリカ還元速度はほぼ等しい。これは前述のように $i_{Si} \gg i_{N3-}$ の関係が成立しているので、スラグの窒素吸収反応の分極はシリカ還元反応のそれに比較して著しく小さく、窒素吸収反応の進行はほとんどシリカ還元反応に影響しないためと推定される。

本実験で得られた見かけの活性化エネルギー 77 kcal/mol は従来報告されている CO 雰囲気下での値 100~120 kcal/mol に比較して低い。川合ら⁽⁹⁾による Ar 雰囲気下での 75 kcal/mol と良く一致している。またシリカ還元速度が a_{SiO_2} に比例することおよび界面比の増加にともなって大きくなることは諸家の結果⁽⁸⁾⁽⁹⁾と一致している。以上のことから本実験条件下ではシリカ還元反応は限界電流に達していないで、化学反応と拡散の混合律速支配域にあるといえる。

V. 結 言

$CaO-SiO_2$ 2 元系スラグの窒素吸収およびメタルが共存する場合に同時に進行するシリカ還元反応について調べた結果をまとめると以下の通りである。

(1) スラグの窒素吸収速度およびシリカ還元速度はいずれも 0 次反応式で表わされる。

(2) 窒素吸収反応の見かけの活性化エネルギーはメタル共存の有無によらずほぼ 150 kcal/mol である。またシリカ還元反応の活性化エネルギーの値は 77 kcal/mol である。

(3) スラグ組成の影響として窒素吸収速度は a_{CaO} に、一方シリカ還元速度は a_{SiO_2} に比例して増加する。

(4) スラグ-黒鉛界面積の増加にともなって、窒素吸収速度は大きくなる。また、スラグ-メタル界面積の増加によって、スラグ-メタル界面の寄与による単位面積当りの窒素吸収速度はシリカ還元と同様に著しく減少する。一方両界面積のシリカ還元速度におよぼす影響は界面積比との関係で総括できる。

(5) メタルに Si を添加すると窒素吸収速度は大きくなり、一方シリカ還元反応は抑制される。

(6) 同一実験条件下ではメタル共存の窒素吸収速度はメタルが存在しない場合のそれより大きい。

(7) 以上の結果から窒素吸収反応は反応律速と推定され、一方シリカ還元反応は化学反応と拡散の混合律速と考えられる。また両反応は電気化学的に進行し、その反応電位はシリカ還元反応によって大きく左右され、窒素吸収反応はシリカ還元反応により影響されると推定した。

文 献

(1) 下尾聰夫, 飯田俊晴, 木村 弘, 河合正雄: 金属学会誌, **36**(1972), 728.

(2) 下尾聰夫, 原田 哲, 木村 弘, 河合正雄: 金属学会誌, **38**(1974), 345.

(3) 下尾聰夫, 木村 弘, 河合正雄: 金属学会誌, **38**(1974), 1115.

(4) 下尾聰夫, 木村 弘, 河合正雄: 金属学会誌, **36**(1972), 723.

(5) W.Oelsen, K.H.Sauer und H.Keller: Arch. Eisenhüttenw., **40**(1969), 925.

(6) T.Choh, Y.Hanaki, T.Kato and M.Inouye: Trans.ISIJ, **13**(1973), 318.

(7) R.H.Rein and J.Chipman: Trans.Met.Soc. AIME, **233**(1965), 415.

(8) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **54**(1968), 1437.

(9) 川合保治, 森 克巳, 坂口光司: 鉄と鋼, **56**(1970), 1447.

CaO-SiO₂ 2 元系スラグと炭素飽和溶鉄間の 窒素の移行について

木 村 弘* 下 尾 聰 夫*
中 村 秀 樹** 河 合 正 雄*

Hiroshi Kimura, Toshio Shimoo, Hideki Nakamura and Masao Kawai: Nitrogen Transfer between CaO-SiO₂ Binary Slag and Carbon Saturated Iron. This study was made on the reaction of the nitrogen transfer between CaO-SiO₂ binary slag and carbon saturated iron melted in graphite crucible under an atmosphere of nitrogen, where the reactions of nitrogen absorption in slag and silica reduction to metal occurred simultaneously.

The rates of nitrogen transfer were expressed by a zero order reaction for the forward reaction (from slag to metal) and a second order reaction for the backward reaction. The apparent activation energies were 47 kcal/mol for the forward reaction and 62 kcal/mol for the backward reaction. The forward reaction was promoted by the increase of the activity of silica in slag up to $a_{\text{SiO}_2}=0.6$ and then became extremely slow. Furthermore, the rate of the forward reaction decreased as the slag-graphite, slag-metal interfacial area and the initial content of silicon in metal increased. While the rate of the backward reaction was also reduced by the increase of the slag-metal interfacial area, it was scarcely affected by the other variables.

From these results, it is considered that the reaction of nitrogen transfer from slag to metal proceeds electrochemically and nitrogen in metal is partially removed to CO bubbles formed at the slag-metal interface. It appears that the rates of each reaction is controlled by chemical reactions and is greatly influenced by the advance of the reaction of silica reduction.

(Received May 23, 1975)

I. 緒 言

気相からの溶鉄の窒素吸収速度については詳細な測定がなされていて、その速度は1次式で表わされ、物質移動律速と考えられている。また溶鉄中に酸素、硫黄等の表面活性成分の濃度が高くなると、窒素吸収が著しく阻害されることが報告されている⁽¹⁾。

ところで実操業の製鉄過程においては気相とメタル相との間にスラグ相が介在する場合が多い。還元性雰囲気下で

はスラグは気相から窒素を活発に吸収するので、この場合スラグを通してのメタルの窒素吸収も起る。このようなスラグ-メタル界面における窒素の移行反応は興味ある問題と考えられるが、従来これに関する研究は皆無に近かった。前報⁽²⁾において CaO-SiO₂ 2 元系スラグを炭素飽和鉄とともに黒鉛のつぼ中で溶融し、スラグの気相からの窒素吸収およびシリカ還元反応について調べたが、その際に同時に進行するスラグからメタルへの窒素移行反応については検討しなかった。本研究では前報に引き続き、スラグ-

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

** 大阪府立大学大学院(Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai)