

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.6 (1974) No.1

アーク溶融における窒素吸収について

Study on Nitrogen Absorption from the Atmosphere in Arc-Melting

中野 昭三郎(Shosaburo Nakano) 坪井 潤一郎(Junichiro Tsuboi)

要旨：

アーク溶接金属中の窒素量が、非アーク溶融金属における溶解度よりも著しく多い原因を明らかにするために、タングステンアーク溶融における窒素の気液反応を調査した。非アーク溶融にくらべて窒素溶解量は多く、かつ鋼中に酸素が存在とするこの現象はさらに顕著になる。この現象はアーク直下のガス吸収部およびその周辺の放出部を持つ簡単なモデルを想定することによって説明できる。このモデルを用いて計算した真の窒素吸収速度と放出速度定数は、鋼中酸素量とよい対応を示した。

Synopsis：

In order to explain the mechanism of remarkable solubility of nitrogen in arc weld metal, the reaction between the high temperature gas in the tungsten arc atmosphere and molten metal has been investigated. It is found that the solubility of nitrogen in arc melting is higher than that in non-arc melting. Furthermore, the solubility of nitrogen is promoted by the existence of oxygen in molten metal. The phenomenon is interpreted by the simple model wherein an adsorption site just under an arc and a desorption site around the arc spot are considered. The true nitrogen absorption rate and the desorption rate constant calculated on the basis of the model. The results correspond well to the oxygen content in molten metal.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

アーク溶融における窒素吸収について

Study on Nitrogen Absorption from the Atmosphere in Arc-Melting

中 野 昭三郎*
Shosaburo Nakano

坪 井 潤一郎**
Junichiro Tsuboi

Synopsis:

In order to explain the mechanism of remarkable solubility of nitrogen in arc weld metal, the reaction between the high temperature gas in the tungsten arc atmosphere and molten metal has been investigated.

It is found that the solubility of nitrogen in arc melting is higher than that in non-arc melting. Furthermore, the solubility of nitrogen is promoted by the existence of oxygen in molten metal.

The phenomenon is interpreted by the simple model wherein an adsorption site just under an arc and a desorption site around the arc spot are considered.

The true nitrogen absorption rate and the desorption rate constant calculated on the basis of the model. The results correspond well to the oxygen content in molten metal.

1. 緒 言

アーク溶融された溶鋼の窒素吸収については、小林ら¹⁾、宇田ら²⁾の報告があり、通常の製鋼反応とはかなり異なった挙動が示されている。その第1はアーク溶融は非アーク溶融にくらべて、窒素溶解量が非常に大きいことであり、第2は鋼中酸素の影響が大きいことである。

この原因について、酸素が表面活性元素であることから、溶鋼表面に高酸素膜を考えたモデルが提案され、定性的な説明はなされている²⁾が、鋼中の酸素によって真の吸収速度や放出速度がどのように変化するかについては明確でない。

本報では、アーク直下の高温プラズマにさらさ

れる吸収部とその周辺でやや低温となる放出部を考えた窒素溶解モデルを想定して、 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 雰囲気でタングステンアーク溶融を行ない窒素溶解量を測定して、このモデルの数式化を試みた。

2. 実験方法

窒素の吸収には Fig. 1 に示すタングステンアーク溶融炉を用いた。試材は水冷した銅製ルツボで所定時間アーク溶融され、その後冷却水で急冷されるようにした。

溶接雰囲気は所定の比率に混合した $\text{Ar} + 0.5 \sim 20\% \text{N}_2$ をタングステン電極のまわりをかこむノズルを通じて供給した。あらかじめ炉内を Ar で置換し、アークを点じて約 10sec で試料が完全に

* 技術研究所溶接研究室主任研究員

** 技術研究所溶接研究室室長・工博

溶融したのも流量 15 l/min の混合ガスに切換え、この時点溶融時間の始点とした。

試料重量は 10g で、Table 1 に示す化学組成を持っており、鋼中酸素量を変化させるために実験に先立って $\text{Ar}+3\%\text{H}_2$ および $\text{Ar}+2\%\text{O}_2$ 雰囲気中で溶融し、試料の酸素量がそれぞれ 70, 300, 540, 1800 ppm になるように調整した。

電極には直径 6.4mm のタングステンを用い、アーク長 5 mm, 電流 150A の正極性で溶融した。

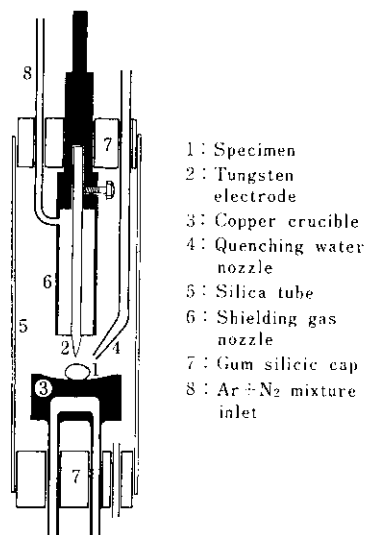


Fig. 1 Tungsten arc furnace

Table 1 Chemical composition of mother iron (wt %)

C	Si	Mn	P	S
0.007	0.004	0.002	0.002	0.014

3. 実験結果

Fig. 2 は鋼中酸素量を変化させたときの窒素吸収曲線の一例で、 $\text{Ar}+2\%\text{N}_2$ 雰囲気中で溶融したものを示す。

いずれも 30~60sec で窒素量はほぼ一定値に飽和しているが、その定常溶解量や吸収速度は酸素量によって著しく変化している。非アーク溶融

では、酸素の存在は吸収速度を小さくすることが知られており³⁾、溶融法の違いによって全く逆の現象があらわれている。

Fig. 3 は 120sec 溶融して定常値に達した溶解量と窒素分圧の関係で、実線はアーク溶融、破線は高周波溶融の結果²⁾である。

高周波溶融では、ジューベルト則にしたがって窒素分圧の増加とともに窒素溶解量は増加するが、アーク溶融では前述のように吸収の著しい部分の存在を考えれば、鋼中酸素量によってその溶解挙動が変わってくると解釈できる。アーク溶融でも低酸素の場合は放出に対する障害が少ないから、ほぼジューベルト則にしたがって増加し、高酸素では 2% N_2 までは急増、それ以後は窒素分圧を増しても溶解量はほとんど変化しない。

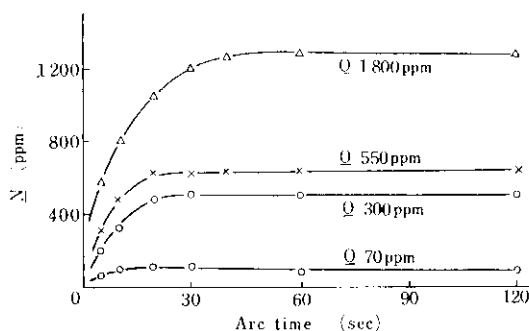


Fig. 2 Effects of oxygen content in mother iron on nitrogen absorption curves

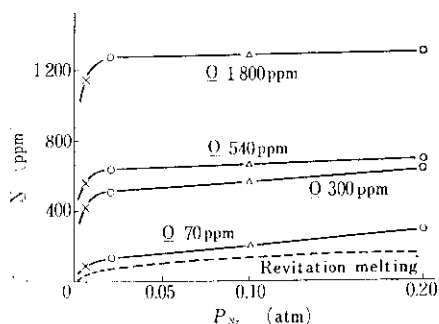


Fig. 3 Nitrogen content vs. partial pressure of nitrogen. (Arc time 120 sec, specimen weight 10g)

Fig. 4 は、酸素量による溶解量の変化を示したものであり、たとえば酸素が 70 ppm のものと、1 800 ppm のものをくらべると 4~18 倍も後者のほうが多い。通常の製鋼反応では酸素の窒素におよぼす相互作用助係数は小さく、この程度の酸素量では窒素溶解量の差はせいぜい 10%²⁾ であり、酸素量によって窒素量が大きく変化するのは吸収部および放出部を持つアーク溶融に特有の現象と考えられる。

アーク溶融した場合の窒素吸収は上述のように特異な点が多いが、これをまとめるとつぎのようになる。

- (1) アーク溶融は、非アークにくらべ窒素溶解量が多い。
- (2) この現象は鋼中酸素量が増加するほど顕著になり、溶解窒素量は実験した範囲内では同一窒素分圧でも 4~18 倍の差を生じる。
- (3) 雰囲気窒素の窒素分圧と溶解量の関係は鋼中酸素量によって異なり、鋼中酸素が少ないときはほぼシーベルト則にしたがい、多くなると $\text{Ar} + 2\% \text{N}_2$ までは急増し以後一定値となる。

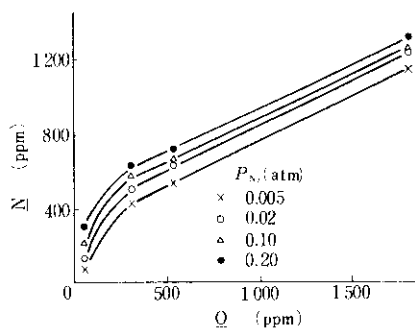


Fig. 4 Effect of oxygen content in molten iron on nitrogen solubility in arc melting

4. 考 察

4.1 アーク溶融における窒素吸収モデルについて

宇田ら²⁾ は、アーク下における窒素吸収を、アーク直下の吸収部とその周辺の放出部において考

えるモデルを提案した。そのモデルではアーク直下はアークによって活性化されているため多量の窒素が溶解し、そこから高濃度の窒素が周辺部に移動し、ここでは温度が低く活性も少ないため窒素の放出が起こる。この窒素の放出速度は表面活性な酸素の影響を受けるため、吸収と放出のバランスによって定まる窒素溶解量は、鋼中酸素量によって変化すると考えるものである。

著者らもこの立場にたち、Fig. 5 に示すように単純化したモデルにしたがって窒素吸収機構の数式化を試みた。

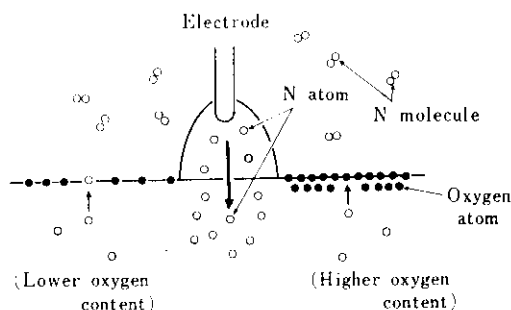


Fig. 5 Schematic model of nitrogen absorption into molten iron from arc

気相からの窒素の吸収速度を J_a (g/sec), 気相への放出速度を J_d (g/sec), 窒素溶解量を N (%), 試料重量を M (g) とすると溶鋼の窒素収支は (1) 式で示される。

$$(M/100) (dN/dt) = J_a - J_d \quad \dots\dots\dots (1)$$

J_a はアーク雰囲気窒素の窒素分圧 P_{N_2} と窒素吸収部の窒素濃度 N_a および酸素濃度 Q の関数であるから、 $J_a = f(P_{N_2}, N_a, Q)$ で示される。

いっぽう、放出部の窒素濃度をバルクの平均濃度 N と同じと仮定すれば J_d はこの N と雰囲気窒素の P_{N_2} および鋼中酸素量 Q の関数と考えることができる。放出部における気相からの逆反応(溶解)を無視すれば J_d は P_{N_2} に独立となり、けっきょく $J_d = f(N/Q)$ となる。

$$(M/100) (dN/dt) = J_a(P_{N_2}, N_a, Q) - J_d(N, Q) \quad \dots\dots\dots (2)$$

J_d は窒素の放出を 2 次反応とすれば、速度定数 κ に $\underline{O}$ の寄与を含ませることによって、 κ と $\underline{N}^2$ の積で示され (2) 式は (3) 式になる。

$$(M/100) (d\underline{N}/dt) = J_a - \kappa (\underline{O}) \underline{N}^2 \quad (3)$$

$\underline{N}_a$ は吸収部の窒素濃度であり、点弧後ただちに一定値となると考えられるから、 J_a は時間 t に関しては定数とみなすことができ、初期条件 $t = 0$ で $\underline{N} = 0$ をあたえれば (3) 式から次式が得られる。

$$t = (M/200 \sqrt{\kappa J_a}) \cdot \ln(\sqrt{J_a/\kappa + \underline{N}}) / (\sqrt{J_a/\kappa} - \underline{N}) \quad (4)$$

(4) 式において $t = \infty$ とした溶解量の定常値は、 $\underline{N} = \sqrt{J_a/\kappa}$ となり、定常溶解量は窒素吸収速度 J_a と放出速度定数 κ のみによって決定されることがわかる。実験でもとめた定常値 $\sqrt{J_a/\kappa}$ の値を Table 2 にまとめた。

また窒素吸収が (4) 式にしたがうとすれば、 $\log(\sqrt{J_a/\kappa + \underline{N}}) / (\sqrt{J_a/\kappa} - \underline{N})$ は時間 t に比例するはずであり、実測値は Fig. 6 のように高酸素側でわずかに原点をはずれる傾向はあるが、よい直線関係を示した。

Fig. 6 の直線の公配から $\sqrt{\kappa J_a}$ の値が計算でき、Table 2 の $\sqrt{J_a/\kappa}$ の値を組みあわせれば、放

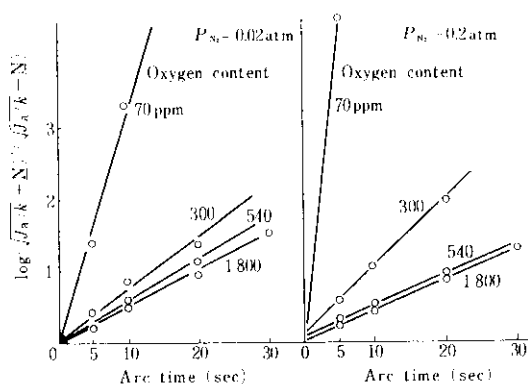


Fig. 6 Arc time vs. $\log(\sqrt{J_a/\kappa + \underline{N}}) / (\sqrt{J_a/\kappa} - \underline{N})$

出速度定数 κ が求まる。これらを Table 3 にまとめた。

(4) 式を導くにあたって仮定したように κ の値は雰囲気窒素分圧には関係せず、鋼中の酸素量のみによって決定されることがこの結果からわかる。

鋼中酸素量と κ の関係については、後に詳しく検討することにして、つぎに J_a の変化を調べる。

$\text{Ar} + 2\% \text{N}_2$ と $\text{Ar} + 20\% \text{N}_2$ 雰囲気での各酸素レベルにおける κ の平均値を $\bar{\kappa}$ とし、Table 2 の $\sqrt{J_a/\kappa}$ に代入して J_a をもとめた。その結果は、Table 4, Fig. 7 に示すように、 J_a は雰囲気窒素分圧のみで定まるものではなく、酸素量の影響も大きいことがわかる。低酸素では J_a は窒素分圧に比例して大きくなるが、高酸素では $2\% \text{N}_2$ まで急激に増加し、ついでほぼ一定値となる。

雰囲気窒素分圧が同じでも、酸素量が高いほど J_a が減少する現象は、非アーク溶融の場合にも酸素の有害作用⁴⁾ (oxygen poison) としてよく知られているところである。Fig. 7 では $\underline{O} = 1800$

Table 2 Observed values of nitrogen solubility in steady state

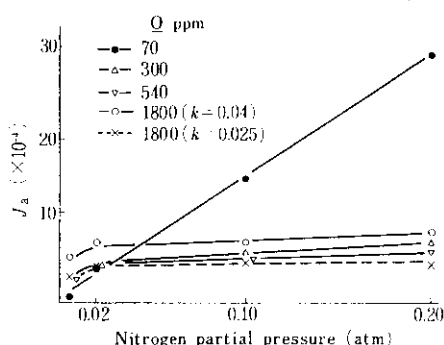
$\underline{O}(\text{ppm}) \backslash P_{\text{N}_2}$	0.005	0.02	0.10	0.20
70	64	110	220	300
300	420	500	580	640
540	550	640	680	700
1800	1150	1280	1300	1320

Table 3 Calculated values of rate constant κ for nitrogen desorption

P_{N_2}	0.02				0.20			
$\underline{O}(\%)$	0.007	0.03	0.054	0.18	0.007	0.03	0.054	0.18
$\sqrt{\kappa J_a} (\times 10^{-3})$	36.6	8.56	7.04	5.90	90.6	10.9	4.90	4.61
$\sqrt{J_a/\kappa} (\times 10^{-2})$	1.1	5.0	6.4	12.8	3.0	6.4	7.0	13.2
$\kappa (\times 10^{-4})$	33.3	1.72	1.30	0.46	30.2	1.70	0.70	0.35

Table 4 Calculated values of true absorption rate J_a

$\underline{Q}$ (%)	$\bar{\kappa}$	J_a ($\times 10^{-4}$)			
		Ar+0.5%N ₂	Ar+2%N ₂	Ar+10%N ₂	Ar+20%N ₂
.007	3.2	1.31	3.87	15.5	28.8
.030	0.17	3.00	4.25	5.72	6.96
.054	0.10	3.03	4.10	4.62	4.90
.180	0.04	5.29	6.55	6.76	6.97

Fig. 7 True adsorption rate J_a vs. nitrogen partial pressure in arc atmosphere

ppm の J_a の値が、かなり大きくなっているが、これは $\underline{Q}=1800$ ppm における $\bar{\kappa}$ の絶対値が非常に小さいので、その算定過程で誤差が生じたためと考えられる。実際には $\underline{Q}=1800$ ppm の曲線は、 $\underline{Q}=540$ ppm のそれよりも下になると思われ、たとえば $\bar{\kappa}=0.025$ とすれば $\underline{Q}=1800$ ppm の曲線は図中の点線のようにになる。

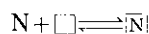
このように酸素量による J_a や κ の変化を調べてみると、アーク溶融の窒素吸収や放出挙動は基本的には、非アーク溶融の場合と全く同じであることがわかる。アーク溶融では吸収部と放出部が別々の位置にあるため、それぞれにおける酸素の作用の強弱関係によって、見かけ上非アーク溶融と逆の現象があらわれるにすぎないと考えてよい。

4.2 窒素放出の速度定数の検討

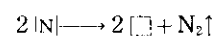
本報告では窒素の放出を2次反応として(3)式を用いて窒素の溶解を検討した。

つぎに放出の速度定数 κ の内容を検討する。

窒素の放出については次式が成立つ。



$$K = \frac{[\overline{N} \square]}{a_N \cdot \square} \quad \dots\dots\dots (5)$$



$$J_a = k' [\overline{N} \square]^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで

K : 吸着平衡定数

$\square$: 溶鋼表面の空の吸着席

$\overline{N} \square$: 溶鋼表面の窒素が吸着した席

a_N : バルク中の窒素の活量

J_a : 窒素の放出速度

k' : 比例定数

活量係数 γ を用いれば、(6)式は

$$J_a = K^2 k' \gamma^2 \square^2 N_2^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。したがって(3)式の速度定数 κ はつぎのように表わされる。

$$\kappa = K^2 k' \gamma^2 \square^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$\square$ は溶鋼表面の空の吸着席であるから、全吸着席を $\overline{\square}$ 、酸素と窒素が吸着している吸着席をそれぞれ $\overline{O}$ 、 $\overline{N}$ とすれば

$$\square = \overline{\square} - \overline{O} - \overline{N} = \overline{\square} (1 - \theta_O - \theta_N)$$

となる。ここで θ_O 、 θ_N は酸素および窒素の吸着率である。酸素は窒素にくらべて著しく表面活性であるから、 $\overline{O} \gg \overline{N}$ したがって $\theta_N \approx 0$ として(9)式が得られる。

$$\kappa = K^2 k' \gamma^2 \overline{\square}^2 (1 - \theta_O)^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$\overline{\square}$ に Kingery⁵⁾の示した表面酸素過剰量の飽和吸着量 $22 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2$ を用いれば、それぞれの酸素含有量に対する θ_O がもたらす。Fig. 8 は鋼中酸素量による $(1 - \theta_O)^2$ および κ の変化を示したもので、 κ は鋼中酸素の増加とともにすみやか

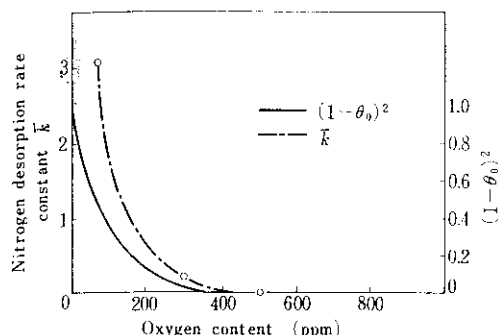


Fig. 8 Oxygen content in mother iron vs. nitrogen desorption rate constant $\bar{k}$

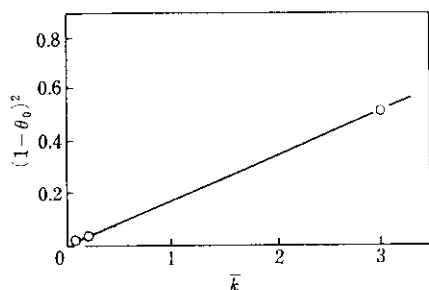


Fig. 9 Relation between $(1 - \theta_o)^2$ and nitrogen desorption rate constant $\bar{k}$

に減少し、 $(1 - \theta_o)^2$ と同じような変化をしている。Fig. 9 は $\bar{k}$ と $(1 - \theta_o)^2$ の関係を示すもので、実験点は少ないが (9) 式が成立していることがわかる。

上述の議論はバルクの酸素濃度 $\bar{Q}$ が約 500 ppm 以下の場合についてのものであり、これ以上 $\bar{Q}$ が増加して全吸着席を酸素が占めれば $\theta_o = 1$ となって、高酸素域での窒素の放出に (9) 式は適用できない。この領域での窒素の放出は、窒素原子が表面酸素と置換することによっておこるが、この置換は酸素が表面活性のためにおこりにくく、窒

素原子が溶鋼表面に出る確率は小さくて、その放出は著しく妨げられると予想できる。

このような酸素—窒素原子の交換を考えるために、こころみに溶鋼表面の酸素によって占められた吸着席の運動を検討してみるとつぎのようになる。

Fe-O2 元系融体において、理想溶液を仮定すればその表面張力と表面酸素濃度のあいだには (10) 式および (11) 式が成立する。

$$-\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_o} = \Gamma_o - \frac{X}{1-X} \Gamma_{Fe} \quad (10)$$

$$A_{Fe} \Gamma_{Fe} + A_o \Gamma_o = 1 \quad (11)$$

ここで

σ : Fe-O系の表面張力

C_o : バルク中の酸素濃度 (%)

X : 酸素のモル分率

Γ_i : 元素 i の表面濃度

T : 絶対温度

R : ガス定数

A_i : 元素 i を平面に並べたときの占有面積 (cm^2/mol)

A_i としては高温における密度が正確に知られていないので、半径 r の球が稠密充てんした場合に一つの球が占める正六角形の面積として (12) 式を用いて計算した。

$$A_i = 2\sqrt{3} r_i^2 \times 10^{-16} \times 6.02 \times 10^{23} \quad (\text{cm}^2/\text{mol}) \quad (12)$$

ここで r_{Fe} および r_o は、それぞれのイオンの結晶半径 $0.76\text{\AA}$ および $1.40\text{\AA}$ を用いた。このようにしてもとめた Γ_o を Table 5 にまとめた。 Γ_o

Table 5 Evaluated values of excess surface concentration and characteristics for adsorption

C (%)	$X (\times 10^{-4})$ (mol/mol)	σ (dyn/cm)	$\frac{\partial \sigma}{\partial \log C_o}$	$\Gamma_o (\times 10^{-10})$ (mol/cm ²)	$C_o/\Gamma_o (\times 10^{10})$	$a (\%^{-1})$	$b (\times 10^{-10})$ (mol/cm ²)
0.005	1.74	1630	80	2.27	0.0022	182	27.5
0.01	3.48	1610	340	9.65	0.0010		
0.03	11.4	1450	790	22.4	0.0013		
0.05	17.4	1290	890	25.2	0.0020		
0.07	24.3	1150	890	25.2	0.0028		
0.10	34.8	900	890	25.2	0.0040		

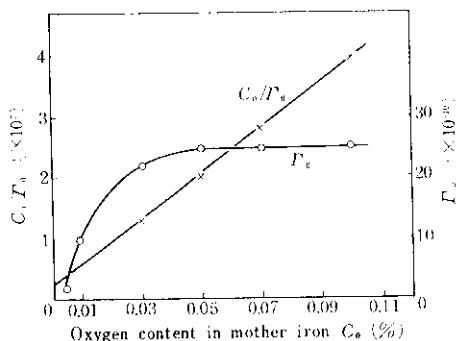


Fig. 10 Confirmation of Langmuir type adsorption in molten Fe-O system

を C_0 にたいしてえがけば, Fig. 10 の Γ_0 曲線となり, Kingery らが求めた表面過剰量の曲線になる。この溶鋼表面の酸素は溶鋼内部の酸素と吸着平衡していると考えれば, Γ_0 曲線は吸着等温線とみなせ, その形から酸素は (13) 式に示すラングミュア型の吸着⁶⁾ であることが予想される。

$$\frac{C_0}{\Gamma_0} = \frac{1}{ab} + \frac{C_0}{b} \quad (13)$$

ここに b は飽和吸着量であり, a は $\theta_0 = \Gamma_0/b$ や C_0 に無関係で温度のみによって決定される吸着平衡定数を示し, 吸着エネルギーと関連づけられるものである。

Table 5 の計算結果を用いて, C_0 にたいして C_0/Γ_0 をえがけば Fig. 10 の直線がえられ, 酸素は溶鉄中でラングミュア型吸着をしていると考えてよい。

この直線から a および b がもとまり, これらを Table 5 に併記した。

いっぽう, a は吸着平衡定数であるから, 吸着熱 q とは (14) 式の関係にあり, (14) 式を変形した (15) 式の a に Table 5 の値を代入し, かつ, 積分定数として導入された a_0 になんらかの合理的な値を導入すれば吸着熱が計算できる。

$$a = a_0 e^{q/RT} \quad (14)$$

$$q = RT (\ln a - \ln a_0) \quad (15)$$

吸着が定まった吸着席でおこり, 吸着原子間には相互作用がない場合には, ラングミュア式の定数 a は統計力学によって次式の形で表現できる。

$$a = \frac{q_0}{Q_0} \cdot \frac{1}{kT} e^{-E/kT} \quad (16)$$

q_0 は吸着原子の分配関数, Q_0 はバルクの酸素の分配関数であり, (14) 式と (16) 式の比較から温度に依存しない q_0/Q_0 が a_0 となることがわかる。

吸着原子の運動のうち, 併進以外の運動の自由度は, バルクの原子と完全に同じであるとすれば, q_0/Q_0 においては併進運動の分配関数以外は相殺されて, $a_0 = q_{\text{Trans}}/Q_{\text{Trans}}$ が得られる。バルクの酸素原子は 3 次元の併進運動をしていると考えてよいから, $Q_{\text{Trans}} = h^3/(2\pi mkT)^{3/2}$ (h : プランク定数, m : 質量, k : ボルツマン定数) であり q_0 は吸着原子のとり得る自由度によって, つぎの 4 つの場合が考えられる。

- 1) 吸着原子が 3 次元運動をしている場合
 $q_{\text{Trans}} = h^3/(2\pi mkT)^{3/2}$: $a_0 = 1$
- 2) 吸着原子が 2 次元運動をしている場合
 $q_{\text{Trans}} = h^2/(2\pi mkT)$: $a_0 = h/(2\pi mkT)^{1/2}$
- 3) 吸着原子が 1 次元運動をしている場合
 $q_{\text{Trans}} = h/(2\pi mkT)^{1/2}$: $a_0 = h^2/(2\pi mkT)$
- 4) 吸着原子は併進運動の自由度をもたない場合
 $q_{\text{Trans}} = 1$: $a_0 = h^2/(2\pi mkT)^{3/2}$

いまこれら 4 つの場合について, それぞれの吸着熱をもとめた結果を Table 6 にまとめた。ただし Table 5 の a は濃度としてパーセントを用いており, (16) 式では (原子数 $\times$ cc) が単位であ

Table 6 Estimation of heat of adsorption

a_0	1	$h/(2\pi mkT)^{1/2}$	$h^2/(2\pi mkT)$	$h^3/(2\pi mkT)^{3/2}$
$\ln a$	-44.0	-44.0	-44.0	-44.0
$\ln a_0$	0	-20.7	-41.9	-62.1
q (kcal/mol)	-161	-85	-75	66

Table 7 Estimation of excess surface concentration and characteristics of adsorption (Sulfur)

C (%)	X ($\times 10^{-5}$)	σ (dyn/cm)	$-1/RT$ ($\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_s}$) (mol/cm ²) ($\times 10^{-10}$)	Γ_s (mol/cm ²) ($\times 10^{-10}$)	Γ_{Fe} (mol/cm ²) ($\times 10^{-10}$)	C_s/Γ_s (10^{+10})	a (% ⁻¹)	b (mol/cm ²) (10^{-10})
0.005	8.7	1717	11.35	11.35	17.5	8.81	37.9	12.0
0.01	17.4	1595	11.04	11.05	19.3	27.15		
0.03	52.3	1410	11.4	11.4	17.1	43.86		
0.05	37.0	1320	10.5	10.4	22.6	66.67		
0.07	122	1265	11.7	11.7	15.3	85.47		
0.10	174	1290	11.1	11.2	18.4	446.4		
0.50	870	925	10.9	11.2	18.4	892.9		
1.00	1740	810						

Table 8 Estimation of heat of adsorption (Sulfur)

a_0	1	$h/(2\pi mkT)^{1/2}$	$h^2/(2\pi mkT)$	$h^3/(2\pi mkT)^{3/2}$
$\ln a$	-42.6	-42.6	-42.6	-42.6
$\ln a_0$	0	-21.1	-42.1	-63.2
q (kcal/mol)	-156	-79	-2	76

るから、単位の統一のために **Table 5** の a を $6.02 \times 10^{23} \cdot \rho_{Fe}/16.0 \times 100$ (ρ_{Fe} は鉄の密度で 1570°C の値 7.0 を用いた) で除して換算した。

吸着がつねに発熱現象である⁹⁾ことを考えると、**Table 6**の結果から a_0 の条件として ideal localized monolayer の吸着に相当する 4) の場合しかなく、溶鉄表面に吸着した酸素原子は固体表面の吸着と同じように併進運動の自由度を持っていないことがわかる。

以上の検討から溶鋼表面の酸素とバルクから表面に出ようとする窒素の交換は非常に困難であると考えることができ、溶鋼表面の吸着席のすべてが酸素原子で占められる鋼中酸素が約 500ppm 以上の状態では、窒素の放出は著しく阻害されることがわかる。また吸着席が酸素で飽和しない低酸素域でも、窒素と酸素の置換は非常に困難なことから、窒素は空の吸着席を通じて放出されるため、 κ と $(1-\theta_0)$ の間に密接な相関が得られたものと考えられる。

表面活性な元素として知られている硫黄について同じ計算を行えば **Table 7**, **Table 8** のようになっている。硫黄も酸素と同じように固定した吸着席を持つことがわかる。したがって硫黄が窒素の

吸収にあたえる効果は、酸素の場合と同じと考えてよい。

5. 結 論

アーク溶融における窒素吸収をモデル化して検討した結果、つぎの結論を得た。

- 1) アーク溶融では、窒素溶解量の定常値は非アーク溶融にくらべ、非常に多く、かつ鋼中酸素が増すにつれてこの傾向は顕著になる。
- 2) アーク溶融においても、酸素が窒素の吸収速度や放出速度を小さくする点では、非アーク溶融と基本的に同じである。アーク溶融では窒素放出部と吸収部が異なった位置に存在し、酸素の効果は前者において後者よりも少ないためにアーク溶融特有の結果をまねいている。
- 3) 真の吸収速度はバルクの酸素量が少ない場合には、雰囲気中の窒素分圧の増加に比例して増すが、高酸素の場合には $P_{N_2} = 0.02\text{atm}$ 以上ではほとんど一定となる。
- 4) 酸素による窒素放出速度定数の変化は、酸素の表面過剰量の変化とよく一致する。

- 5) 酸素は溶鋼表面に Langmuir 型の吸着をしており、吸着酸素は併進運動の自由度をもたないため、溶鋼表面の吸着席がすべて酸素で占められる約 500 ppmO 以上の状態では窒素の放出はいちぢるして妨げられる。

参 考 文 献

- 1) 小林, 桑名: 溶接学会誌, **40** (1971) 3, 57
- 2) 宇田, 大野: 溶接学会誌, **41** (1972) 7, 12
- 3) Banya, Shinohara, Tozaki, Fuwa: Proceedings. ICSTIS. Trans. ISIJ, **11** (1971), 593
- 4) H. Schenck, G. Frohberg, H. Heinemann: Arch. Eisenhüttenw., **33** (1962), 593
- 5) A. Halden, D. Kingery: J. Phy. Chem., **59** (1965), 322
- 6) 慶伊: 吸着, (1965), 2, 27 [共立全書]
- 7) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics, (1952), 426 [Cambridge Univ. Press, London]

