

第3会場 (製鋼基礎)

(79) 表面活性成分を含む溶鉄の窒素
吸収速度について

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究—V)

名古屋大学, 工学部

工博 井上 道雄・○長 隆郎

On the Rate of Absorption of Nitrogen in
the Liquid Iron Containing Surface Active
Elements.(Studies on the rate of absorption of nitrogen in
liquid iron—V)

Dr. Michio INOUE and Takao CHŌ.

1. 緒 言

溶鉄中への窒素吸収速度におよぼす諸元素の影響については硫黄および酸素の影響がその他の諸成分に比較して特に著しいことが認められている。この原因は溶鉄中の酸素や硫黄が表面活性元素であり、したがって溶鉄の表面張力が低下することによるものと考えられている^{1)~3)7)}。また著者らがすでに発表しているように炭素、クロムが共存したときも同様の理由で表面張力の低下により窒素吸収速度が低下することが認められた。しかるに溶鉄中の表面活性成分の有無によつて窒素吸収の過程が同一とは考えられないにもかかわらず、従来活性成分のない純鉄においても、また Fe-O 系溶鉄においても、窒素分圧 P_{N_2} と吸収速度の関係はいずれも吸収速度 dc/dt が窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例すると報告されている²⁾³⁾⁸⁾。もしかような表面活性成分の有無が吸収過程の相違をもたらすとすれば窒素分圧 P_{N_2} と吸収速度 dc/dt の関係においても両者に相違があつてしかるべきと考えられるので、全圧 1 気圧のもとにおいて窒素の分圧を変化して窒素吸収速度を測定し、その動力学的機構を検討することにした。

2. 実験装置および方法

実験装置および方法は従来とほとんど同様であるが、アルゴンと窒素ガスを混合するために混合容器をとりつけ P_{N_2} が 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 でしかも合計ガス流量が 1.5 l/min になるようにアルゴン、窒素ガス流量を調整した。なお実験温度は 1600°C を採用した。

3. 実験結果および考察

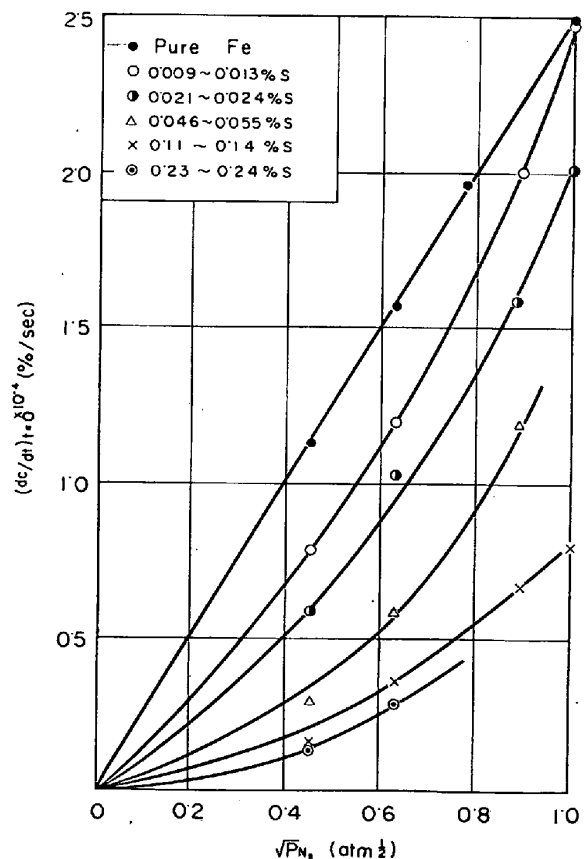
(Ar+N₂) 混合ガスの雰囲気のもとで測定された窒素吸収速度には一応 1 次式があてはまるものとし、溶鉄の体積 V に反比例し、gas-metal 界面積 F に比例するとするならば

$$\ln(C_s - C_0)/(C_s - C) = kt = k' \cdot F \cdot t / V \dots (1)$$

ただし、 C_s = 飽和濃度、 C = 時間 t の濃度、 C_0 = 初期濃度、 k' = 定数、 k = 速度定数をあらわす。(1)式の $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ を縦軸に、 $F \cdot t / V$ を横軸にとつて実験結果をプロットするといずれの分圧、成分系についても飽和濃度の約 80% まで直線関係を示し、窒素吸収にたいする (1) 式による解析は満足されるものと考えられ

る。これら直線の勾配より k' を決定し、 k および速度 dc/dt を求め Fig. 1 に Fe-S 系の結果を示した。

dc/dt と窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ の関係は純鉄については従来 J. F. ELLIOTT³⁾, L. von BOGDANDY⁸⁾, W. A. FISCHER⁶⁾ の結果と同様に dc/dt が $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例したが、少量の硫黄が存在すると dc/dt は $\sqrt{P_{N_2}}$ と比例関係を示さなかつた。しかるに Fig. 2 に示すように硫黄濃度の増加とともにしだいに dc/dt は P_{N_2} に比例することが明らかになつた。同じ関係を Fe-O 系について示すならば Fig. 3 にみられるように酸素濃度のきわめて低い溶鉄 (0.008% O) においては dc/dt は直接 P_{N_2} に比例しないが酸素濃度がますにつれ、例えば 0.038~0.039% O, 0.058~0.063% O の場合には dc/dt と P_{N_2} とは比例関係を示すようになる。逆に dc/dt と $\sqrt{P_{N_2}}$ の関係をとつてみると Fe-S 系と同様に酸素のきわめて低い溶鉄では両者の間には比例関係が示されたが酸素濃度の増加とともに比例しなくなる。これらの結果は H. SCHENCK²⁾, J. F. ELLIOTT³⁾, W. A. FISCHER⁶⁾ によつて求められた。いわゆる“高酸素濃度でも純鉄と同様に dc/dt は $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例する”という実験結果とは一致しない。この点については後述する。一般に硫黄

Fig. 1. Relation between $(dc/dt)|_{t=0}$ and $\sqrt{P_{N_2}}$.

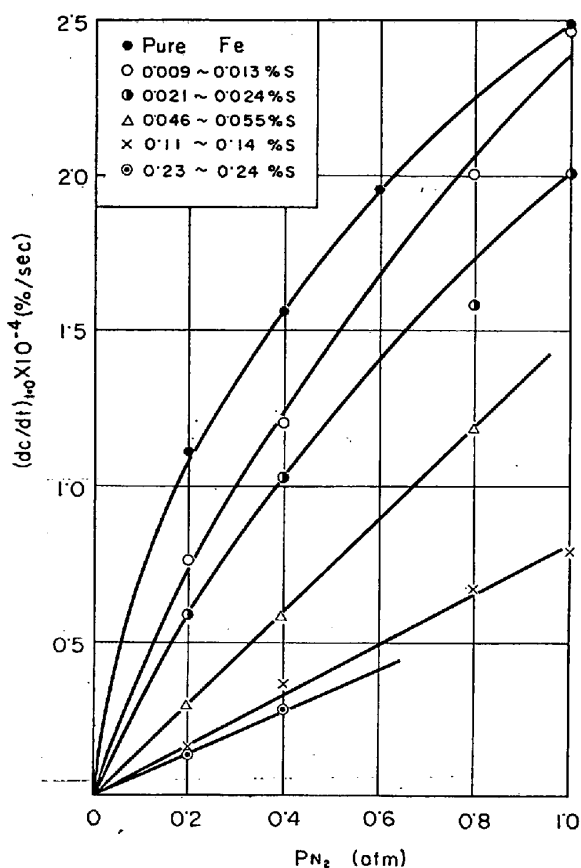


Fig. 2. Relation between $(dc/dt)|_{t=0}$ and P_{N_2} .

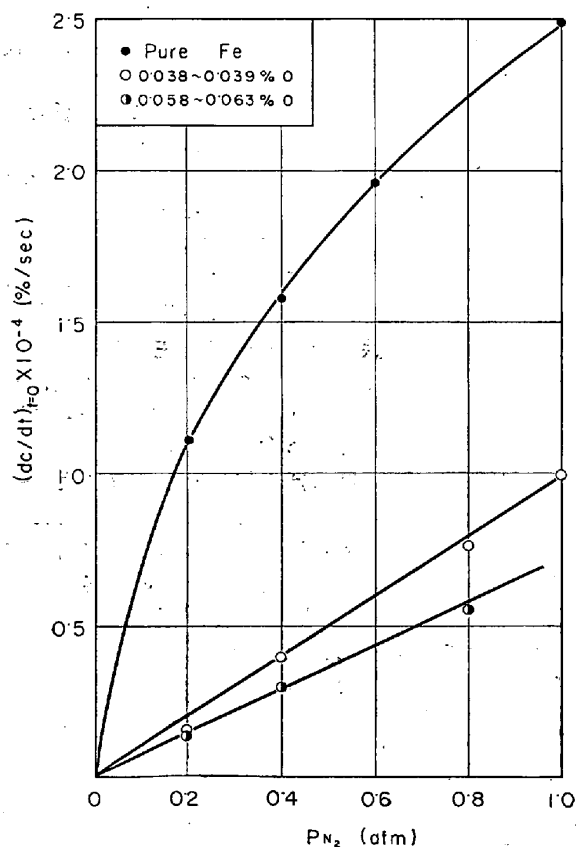


Fig. 3. Relation between $(dc/dt)|_{t=0}$ and P_{N_2} .

酸素を含む溶鉄は gas-metal 界面に Gibbs の吸着式によつて説明される硫黄、酸素の集積層を形成すると考えられるので、まず窒素の吸着過程がはやく集積層を通る窒素の拡散過程によつて律速されるものとして実験結果を考察することにした。P. KOZAKERITCH ら⁷⁾と同業に溶鉄側の気相に接する界面から次のような (a) 硫黄、酸素の集積した層、(b) metal の境界層、(c) bulk metal の順に存在すると仮定する。(a) を通る速度 $(dc/dt)_I$ は

$$(dc/dt)_I = k_I (C_S - C_{I \cdot I}) \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 $C_{I \cdot I}$ = 時間 t における集積層—境界層界面の濃度、 k_I は集積層における速度定数を示す。(b) を通る速度 $(dc/dt)_{II}$ は

$$(dc/dt)_{II} = k_{II} (C_{I \cdot I} - C) \dots \dots \dots (3)$$

ただし、 k_{II} は境界層における速度定数を示す。定常状態では $(dc/dt)_I = (dc/dt)_{II}$ なので (2), (3) 式より $C_{I \cdot I}$ を消去して

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{1/k_I + 1/k_{II}} (C_S - C) \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式の $1/k_I + 1/k_{II}$ についてこれを $1/k$ とおくならば

$$1/k_I + 1/k_{II} = 1/k \dots \dots \dots (5)$$

k は (1) 式の k に等しい。(5) 式より k_I を求めるために k_{II} は全く表面活性成分を含まない溶鉄の速度定数 k_0 に等しいとする。Fig. 4 はこうして求められた Fe-S 系の k_I と $\sqrt{P_{N_2}}$ の関係を示すが、左上の図は原点付近を拡大して示した。0.046% S 以上では k_I に比較して

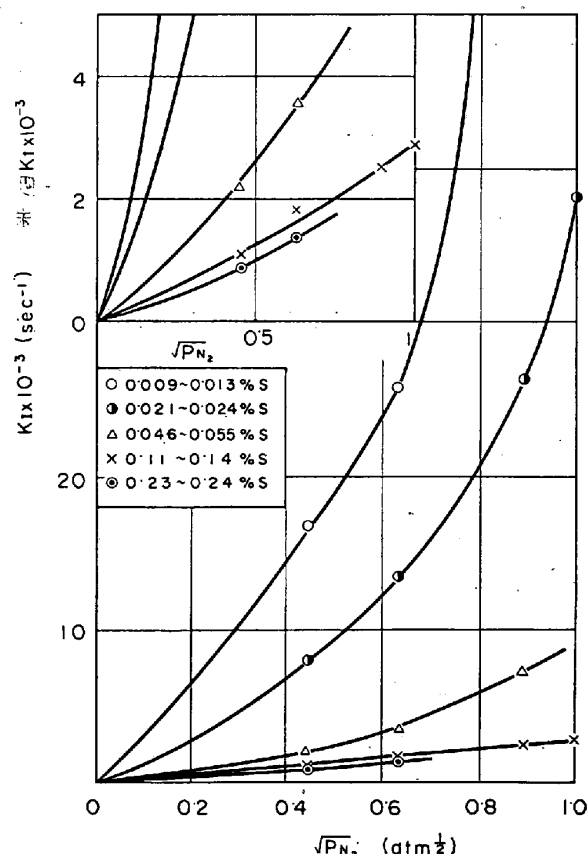


Fig. 4. Relation between k_I and $\sqrt{P_{N_2}}$.

k_I , k が小さくなり k_I が支配的になる ($k_I \approx k$). すなわち metal の境界層以上に集積層は吸収過程に影響していると一応考えられる. また 0.021% S 以下では k_I が著しく大きく $k_I \approx k$ となるので, 集積層の影響は比較的小さいとみなされる. しかも Fig. 4 から明らかのように硫黄濃度の増加につれ k_I はしだいに $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するようになる. 硫黄, 酸素が低濃度の際の近似 ($k_I \approx k$) により (4) 式から初期速度を求めると

$$(dc/dt)_{t=0} = k(C_S - C_0) \dots\dots\dots (6)$$

近似的に $C_0 \approx 0$ とするならば

$$(dc/dt)_{t=0} = kC_S \dots\dots\dots (7)$$

実験結果は Sieverts の法則 ($C_S = K\sqrt{P_{N_2}}$) にしたがうのでこれを代入し

$$(dc/dt)_{t=0} = k \cdot K \cdot \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式は Fig. 1 における純鉄の dc/dt が $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例する関係を示す. Fig. 4 ではしだいに k_I は $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例する傾向を示すので比例する濃度範囲については (8) 式は

$$(dc/dt)_{t=0} = k_2 K \sqrt{P_{N_2}} \cdot \sqrt{P_{N_2}} = k_3 \cdot P_{N_2} \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 4 によれば, 0.24% S でもいまだ十分 k_I は $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例していないが, Fig. 2, Fig. 3 ではすでに 0.046% S, 0.038% O で dc/dt は P_{N_2} に比例している. したがって (9) 式による解析はそれよりも高濃度でしかあてはまらず, それまでの dc/dt が P_{N_2} に比例する過程は物質移動によつて説明することはできないと考えられる. そこで次に窒素ガスの吸着過程をとりあげて考えてみると, 一般に表面活性成分を含む溶鉄においてはその成分は窒素ガスの吸着にたいし毒作用の働きをするとみなすことができる. しかも解離吸着する場合にその成分が吸着点をしめる割合は, 例えば Fe-O 系で

$$\theta_0 = \frac{\sqrt{K_0 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}}} \dots\dots\dots (10)$$

ただし, θ_0 = 酸素原子が吸着点をしめる割合, K_0 = 吸着平衡定数, P_{O_2} = 酸素分圧. また窒素ガスに適した未吸着の吸着点の比率 θ_v は (10) 式より

$$\theta_v = (1 - \theta_0) = 1 / (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}}) \dots\dots\dots (11)$$

酸素原子は強い吸着をされると考えられるので $\sqrt{K_0 P_{O_2}} \gg 1$ となり

$$\theta_v = 1 / \sqrt{K_0 P_{O_2}} \dots\dots\dots (12)$$

しかるに [O%] は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例するので

$$\theta_v = k_4 / [\text{O}\%] \dots\dots\dots (13)$$

窒素の吸収速度が窒素の吸着速度に律速されるならば, 吸着速度, あるいは吸収速度は分圧 P_{N_2} と未吸着の状態にある吸着点の比率 θ_v の積に比例し, (13) 式を用いて

$$(dc/dt)_{t=0} = k_5 \cdot P_{N_2} / [\text{O}\%] \dots\dots\dots (14)$$

既発表⁹⁾のごとく界面の表面活性成分は鉄と或種の球状の結合組織を形成すると考えられ, (14) 式の O% は (O%)^{2/3} が適当と思われるので (14) 式は

$$(dc/dt)_{t=0} = k_6 P_{N_2} / [\text{O}\%]^{2/3} \dots\dots\dots (15)$$

あるいは Fe-S 系については

$$(dc/dt)_{t=0} = k_7 P_{N_2} / [\text{S}\%]^{2/3} \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 5 は (16) 式の $(dc/dt)_{t=0}$ と $P_{N_2} / (\text{S}\%)^{2/3}$ の関係を示し, Fig. 2 で直線関係にある硫黄濃度の溶鉄については同一勾配を示し, (16) 式は満足されている. しかし

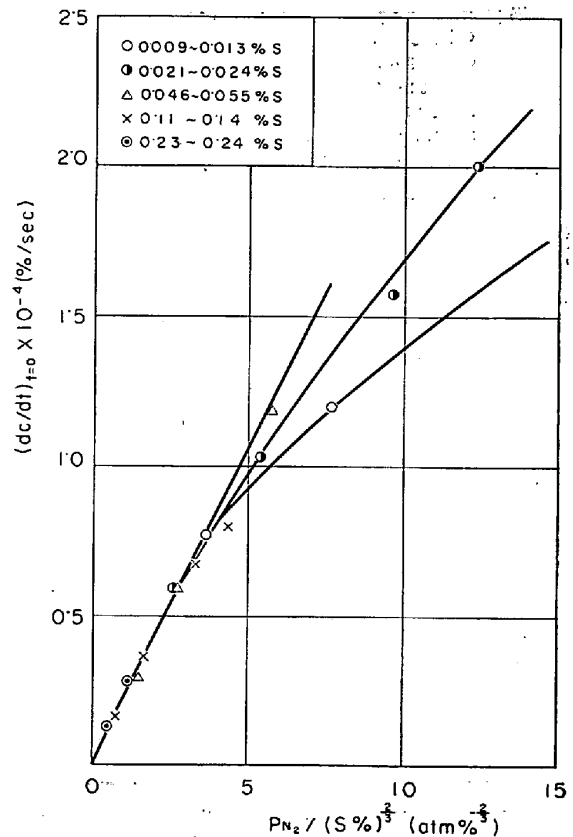


Fig. 5. Relation between $(dc/dt)_{t=0}$ and $P_{N_2} / (\text{S}\%)^{2/3}$.

Fig. 2 で直接 P_{N_2} に比例しない 0.021% S 以下の溶鉄は Fig. 5 でも $P_{N_2} / [\text{S}\%]^{2/3}$ の増加とともに比例関係からはずれ, 吸着過程と同時に metal の境界層の拡散過程にも影響されていると考えられる. この関係は Fe-O 系についても成立する. (9), (16) 式から 0.046% S 0.038% O 以上では J. F. ELLIOTT⁸⁾ が示した barrier model は適用し難い. すなわちこのモデルに従えば吸収速度は逆反応の脱着を無視するならば原子状窒素の未吸着点への移動速度によつて律速され, ゆえに速度は $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するところになるからである. 従来の研究者による高酸素濃度溶鉄における窒素分圧と吸収速度の関係は分圧として窒素ガスそのものを減圧にして求められたもので, この場合は全圧 $P = P_{N_2}$ である. しかし硫黄, 酸素のごとき表面活性成分の存在する場合には, それらの溶鉄表面における集積層は全圧 P が低下することにより影響をうけ, P が 1 気圧のもとにおける場合とは物理的条件を異にすると考えられる. 本実験目的に対してはむしろ全圧を一定に保つて測定すべきものと考えられるので, 著者らは (Ar+N₂) 混合ガスを 1 気圧に保ち P_{N_2} のみを変化させて P_{N_2} 分圧の影響を測定した. (9), (16) 式から窒素吸収速度は硫黄濃度, 酸素濃度の低い溶鉄では境界層における窒素の拡散速度によつて律速されると考えられるが, しだいに濃度を増すにつれ gas-metal 界面での窒素ガスの吸着速度により律速されるようになりさらに硫黄, 酸素が高濃度になり集積層が十分発達する段階では吸着過程と同時に集積層内の窒素の拡散速度が影響するものと考えられる.

4. 結 言

従来、窒素の吸収速度と分圧 P_{N_2} の関係は窒素ガスそのものを減圧にして求められているが、本実験は減圧による gas-metal 界面の物理的变化をさけるために (Ar + N₂) 混合ガスを 1 気圧に保ち窒素分圧の影響を調べた。その結果硫黄、酸素が低い溶鉄の吸収速度 dc/dt は窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例した。これは雰囲気を減圧にして求められた従来の報告と一致するものであるが本実験のうち硫黄、酸素が高い溶鉄、例えば 0.046% S, 0.038% O 以上のものは $\sqrt{P_{N_2}}$ よりむしろ分圧 P_{N_2} に比例し、一致していない。ゆえに硫黄、酸素を多く含む溶鉄の吸収速度に関するこれまでの解析のうち、速度が $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するモデルは受け入れ難いものであり、結局吸収速度は界面に集積した硫黄酸素によつて妨害される窒素の吸着速度か、あるいはさらに高濃度になればその集積層内の窒素の拡散速度により律速されると考えたほうが妥当と思われる。

文 献

- 1) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1448
- 2) H. SCHENCK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 3) J. F. ELLIOTT, et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227(1963), p.844
- 4) 井上, 長: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1832
- 5) L. von BOGDANDY, et al.: Zeit Elektrochem., 63 (1959), p. 758
- 6) W. A. FISCHER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1972), p. 583
- 7) P. KOZAKEVITCH, et al.: Rev. Métallurg Mém Scient., 60 (1963), p. 143
- 8) 井上, 長: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 884

(86) 脱硫における反応界面積の変化と反応速度について

(製鋼反応の速度論的研究—II)

東京大学, 工学部

工博○後藤和弘・塩見純雄・工博 松下幸雄
Desulphurization Rate and Change of Area of Reaction Interface.

(Kinetic study on the steelmaking reactions—II)

PhD. Kazuhiro GOTO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

1. 結 言

近年、脱炭反応、脱磷反応あるいは脱酸反応などのいわゆる製鋼反応における反応速度論的研究が行なわれるようになってきた。これらの不均一反応では反応母体である液体スラグやメタルが運動していることが多く、また実際の平炉やLD転炉では浴がかなり激しく運動している。しかるに従来の製鋼反応速度の律速段階や機構に関する研究はスラグやメタル相の運動に伴う反応界面積の変化に関する考慮があまりにも少ないようである。

とくに反応系や生成系の異相が一種の emulsion とし

て存在する場合には反応界面積は非常に大きくなることが多いのではないかと考えられる。界面化学でいう emulsion とは粒径が $0.2\mu \sim 50\mu$ の持続性のある、いわゆる permanent emulsion であるが、高温におけるメタルスラグ系の場合は持続時間の短い temporary emulsion であろうと考えられる。

本報告においては、前報¹⁾に引続いてロッキング炉を用いて 1600°C にて CaC₂ 粉末による溶鉄の脱硫実験と室温におけるロッキング運動中の流動パラフィン相中からフェノールが下の水相へ移行する実験結果を反応界面積の変化という見地から考察している。

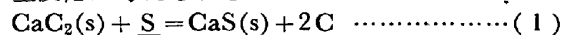
2. 実験装置および実験方法

ロッキング溶解炉による脱硫実験については前報に記してあるが本実験においては CaO 粉末脱硫剤の代りに CaC₂ 固体粉末脱硫剤を用いた。実験条件は室温の実験と同様に (1) 静止状態 (2) 13 cycles/min. (3) 25 cycles/min. (4) 36 cycles/min の 4 種類にて行なつた。また S 分析は石英管吸上げ高周波燃焼滴定法によつて行なつた。

室温における模型実験は両側面がガラス製の鉄の円筒をつくり、その中に水と流動パラフィンを入れて、この 2 相の間のフェノールの移動速度を測定した²⁾。実験操作はまず内径 15cm の模型炉 (上記溶解炉と同一内径) に pH=2.0 の水 (Na₂SO₄ 5% 溶液, H₂SO₄ で pH=2.0 にする) 2.5 l を注入し、その上にフェノール 0.900 gr/l 含有の流動パラフィン (流動パラフィンと燈油を重量比で 7:3 の割合で混合し、フェノールを添加する。この液体の粘度は 14 cp, 比重は 0.84 である) を 0.800 l を壁面をつたつてしずかに浮べる。後、下の水を 0 min, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 min にピペットで吸上げフェノールの分析を行なつた。フェノールの含有量はパラニトロアニリンと亜硝酸ソーダで発色させ比色計にて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 反応界面積が一定の場合の脱硫反応速度について
固体脱硫剤 CaC₂ を用いて溶鉄の脱硫を行なえば一応下記の全反応が考えられる。



このように 2 種類の固体と溶鉄が存在する場合は液体スラグメタル間反応³⁾⁴⁾ より一層複雑になり、その反応の律速機構を本実験結果より明確にすることは困難であるが下記のごとく 2, 3 の律速段階を仮定して速度式をつくることはできる。

3.1.1 固体 CaS 中の S⁼ イオンの拡散が律速になる場合

(1) 式の反応でできた C がどう移動するかということの他に CaS 固体中では Ca⁺⁺, Ca⁺⁺ 格子欠陥, S⁼ 格子欠陥, あるいは S⁼ イオンのいずれの拡散が律速になるかは明らかでない。

しかしもし S⁼ イオン拡散がおそいと仮定するとフラックス $J_{S^{2-}}$ は次のごとくなる。

$$J_{S^{2-}} = -\mu \frac{C_{S^{2-}} - C_{S^{2-}}^0}{x} \dots\dots\dots (2)$$

μ : CaS 中の S²⁻ の移動速度係数 (cm²·sec⁻¹),
C_{S²⁻}: 溶鉄中の S% に平衡する S²⁻ 濃度 (moles/cm³),