

.....  
 論 文  
 .....

## 溶鉄の窒素吸収速度に関する 2, 3 の考察\*

長 隆 郎\*\*・井 上 道 雄\*\*

### Some Considerations on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron

Takao CHOH and Michio INOUE

Synopsis;

The kinetics of the absorption of nitrogen in liquid iron were studied.

The overall process of nitrogen absorption is divided into such two processes that nitrogen molecules are activated by collision with another nitrogen molecules, and then activated nitrogen molecules dissolve into liquid iron.

Introducing the LINDEMANN's mechanism, it could be explained that the rate of nitrogen absorption in liquid iron containing surface active elements is controlled by activation process of nitrogen molecules. However, in the range of lower concentration of surface active elements, it is controlled by dissolution process of those activated nitrogen molecules.

The process of nitrogen removal under reduced pressure could be similarly understood by application of this LINDEMANN's mechanism.

(Received May 20, 1970)

### 1. 緒 言

硫黄や酸素などの表面活性元素は他元素に比較して溶鉄の窒素吸収速度を著しく低下することは周知の事実である<sup>1)2)</sup>。著者らはさきに窒素吸収速度について一連の実験を行なったが、その結果、表面活性元素がきわめて低濃度の範囲内ならば、吸収過程は拡散律速と解釈してさしつかえないが、表面活性元素が増加するにつれ、たとえば、0.05% S または 0.03% O 以上においては吸収速度は窒素分圧  $P_{N_2}$  に比例するようになり、このような場合は窒素の溶鉄表面への吸着過程によつて律速されるものとみなした<sup>3)4)</sup>。

しかしながら、最近このような表面活性元素の濃度変化に伴う律速過程の相違に疑問を持ち、全体を1つの律速過程のみによつて説明しようという試みがみられる。すなわち、盛、伊藤<sup>5)</sup>は物質移動律速の立場に立つて、また不破、萬谷、戸崎<sup>6)</sup>は化学反応律速のみによつて吸収過程を説明しうることを提案した。

そこで著者らは前述の2つの説について吟味するとともに、著者らによる既報の研究結果に脱窒速度の測定結果を加えて、2, 3の検討を試みることにした。

### 2. 溶鉄の窒素吸収過程に対する LINDEMANN の機構の応用

#### 2.1 気相側と液相側からみた窒素吸収過程の反応次数の相違について

これまで著者らは溶鉄の窒素吸収速度の測定結果を整理するにあつて、表面活性元素の濃度に無関係に、すべて溶鉄内窒素濃度に関する一次反応式(1)式および(2)式が成立するものとみなして解析を試みた<sup>3)4)</sup>。すなわち

$$dc/dt = k \cdot (F/V) \cdot (C_S - C) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $k$  : 見かけの物質移動係数、 $F$  : 気液界面積、 $V$  : 溶鉄の体積、 $C_S$  : 気相と平衡する濃度、 $C$  : 時間  $t$  における濃度を表わす。

(1) 式を  $t=0$  において  $C=C_0$  の初期条件によつて積分すれば

$$\ln[(C_S - C_0)/(C_S - C)] = k \cdot (F/V) \cdot t \dots\dots (2)$$

となる。ところで、(1)式の  $C_S$  は SIEVERTS の法則  $C_S = K_1 \sqrt{P_{N_2}}$  に従い、なおかつ窒素吸収の開始初期においては  $C \approx 0$  とみなすことができるので、(1)式は

$$(dc/dt)_{t=0} \propto \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots (3)$$

\* 昭和44年10月本会講演大会にて発表  
 昭和45年5月20日受付

\*\* 名古屋大学工学部 工博

となり、吸収速度が窒素分圧の平方根に比例する。

しかしながら、窒素吸収速度におよぼす窒素分圧の影響を測定した結果、表面活性元素の濃度が低い範囲では(3)式の関係を満たすが、その濃度が高い場合には(4)式であらわすように窒素分圧  $P_{N_2}$  に比例し、なおかつ(1)式の  $k$  の値もまた窒素分圧に依存した<sup>5)7)</sup>。

$$dc/dt \propto P_{N_2} \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式についても SIEVERTS の法則をあてはめると、(5) 式のようなになる。

$$dc/dt \propto C_S^2 \dots\dots\dots (5)$$

このように実験事実からつきつめてゆくと、吸収速度は(6)式および(7)式で示すいわゆる溶鉄内窒素濃度に関する二次反応式に従わなければならないことになる。

$$dc/dt = k_0 \cdot (F/V) \cdot (C_S^2 - C^2) \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式を  $t=0$  において  $C=C_0$  の条件で積分すれば(7) 式をうる。

$$\frac{1}{2C_S} \left[ \ln \frac{C_S + C}{C_S + C_0} + \ln \frac{C_S - C_0}{C_S - C} \right] = k_0 \cdot \frac{F}{V} \cdot t \dots (7)$$

そこで溶鉄の窒素吸収速度が一次反応式に従うか、あるいは二次反応式によるものかを明らかにするために、既報の実験データをもとに、横軸にはともに  $F \cdot t/V$  を、縦軸の右側には(2)式の左辺、左側には(7)式の左辺をとり、一次と二次反応式による解析結果を比較することにした。すなわち、これらの解析結果を示す Fig. 1~3 によれば、(2)式による解析結果は(7)式による場合以上に直線関係に近く、また、そのほかの測定結果につい

ても同様な結果がえられた。このことより、吸収速度は溶鉄内窒素濃度に関して一次反応式に従うとみなすことができる。つまり、表面活性元素が高い場合の吸収速度は  $P_{N_2}$  に比例するにもかかわらず、溶鉄内窒素濃度に関しては低濃度の場合と同様に一次反応式に従うことに

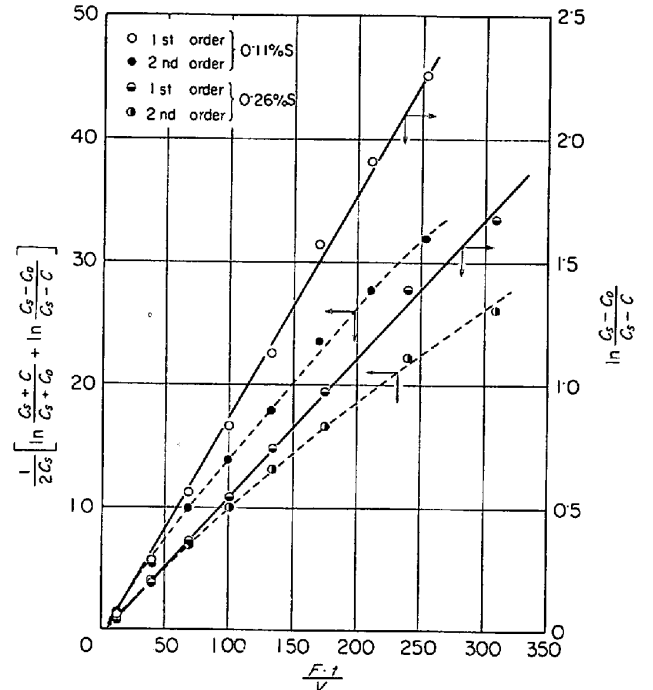


Fig. 2. Comparison between reaction of first order and second order (0.11% S, 0.26% S, 1 atm  $P_{N_2}$ , 1600°C).

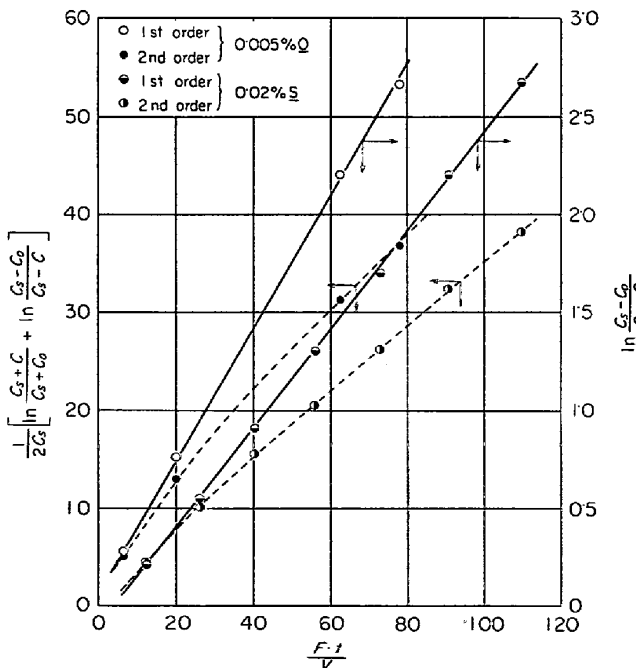


Fig. 1. Comparison between reaction of first order and second order (0.005% O, 0.02% S, 1 atm  $P_{N_2}$ , 1600°C).

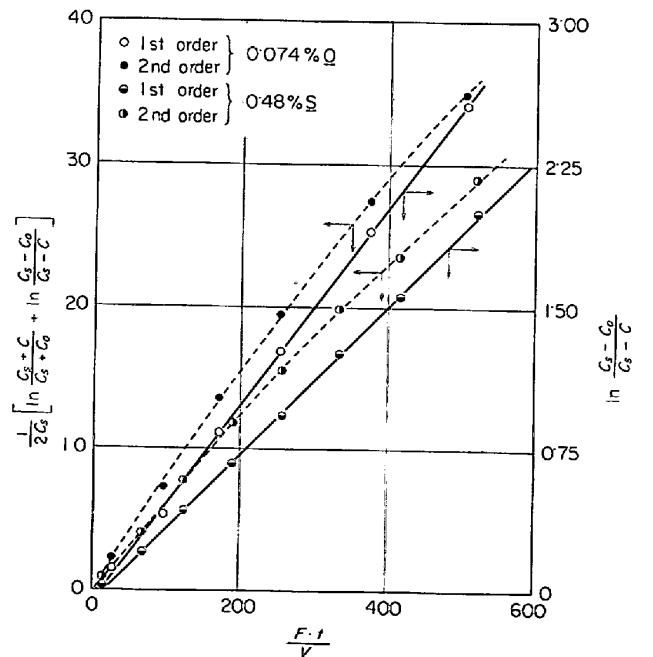
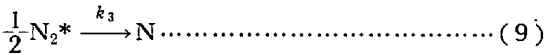
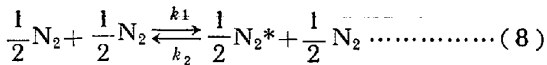


Fig. 3. Comparison between reaction of first order and second order (0.074% O, 0.48% S, 1 atm  $P_{N_2}$ , 1600°C).

なる。このような現象は単に化学反応律速あるいは物質移動律速を仮定して説明することは困難であるが、2.2で述べるいわゆる LINDEMANN の機構<sup>10)</sup>の考え方を応用すれば、 $k$  の値が窒素分圧に依存する関係を含めて説明することができる。

2.2 LINDEMANN の機構の適用

まず窒素の吸収過程を(8)式および(9)式の2つの過程に分けて考えることにする。(8)式は必ず窒素分子同志の衝突を伴う可逆的な活性分子の生成過程を示し、また(9)式はその活性分子が解離し、溶解する過程を表わす。



ただし、 $N_2^*$  は活性化した窒素分子、 $k_1, k_2$  および  $k_3$  は各過程の速度定数を表わす。(8)式および(9)式をそれぞれ  $v_1$  および  $v_2$  によつて表わすならば

$$v_1 = k_1 \cdot P_{N_2} - k_2 \cdot (P_{N_2^*})^{1/2} \cdot (P_{N_2})^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

$$v_2 = k_3 \cdot (P_{N_2^*})^{1/2} \dots\dots\dots (11)$$

となり、定常状態において  $v_1 = v_2 = v$  とおけば

$$k_1 \cdot P_{N_2} = k_2 \cdot (P_{N_2^*})^{1/2} \cdot (P_{N_2})^{1/2} + k_3 (P_{N_2^*})^{1/2} \dots\dots\dots (12)$$

$$\therefore (P_{N_2^*})^{1/2} = k_1 \cdot P_{N_2} / [k_2 \cdot (P_{N_2})^{1/2} + k_3] \dots\dots\dots (13)$$

となる。(13)式を(11)式に代入すれば(14)式をうる。

$$v = k_1 \cdot P_{N_2} / [(k_2/k_3) \cdot (P_{N_2})^{1/2} + 1] \dots\dots\dots (14)$$

ここで活性化過程が相対的に遅い場合、すなわち、 $k_2(P_{N_2})^{1/2}/k_3 \ll 1$  ならば

$$v = k_1 \cdot P_{N_2} \dots\dots\dots (15)$$

となり、(15)式は著者らの測定結果のうち表面活性元素の高い溶鉄について測定した結果と一致する。

また、活性化過程が速い場合、すなわち  $k_2(P_{N_2})^{1/2}/k_3 \gg 1$  ならば

$$v = (k_1 \cdot k_3/k_2) \cdot (P_{N_2})^{1/2} \dots\dots\dots (16)$$

となり、(16)式は表面活性元素の濃度が低い溶鉄について測定した結果と一致する。

つぎに表面活性元素の濃度が高い場合の(15)式を(17)式のように展開してみる。

$$v = k_1 \cdot P_{N_2} = k_1 \cdot (P_{N_2})^{1/2} \cdot (P_{N_2})^{1/2} \dots\dots\dots (17)$$

(17)式を液相側からみた(3)式の初期吸収速度  $(dc/dt)_{t=0}$  と比較すると、結局見かけの物質移動係数  $k$  の値は  $(P_{N_2})^{1/2}$  に比例するという(18)式を満足しなければならないことになる。

$$k = k_4 \cdot (P_{N_2})^{1/2} \dots\dots\dots (18)$$

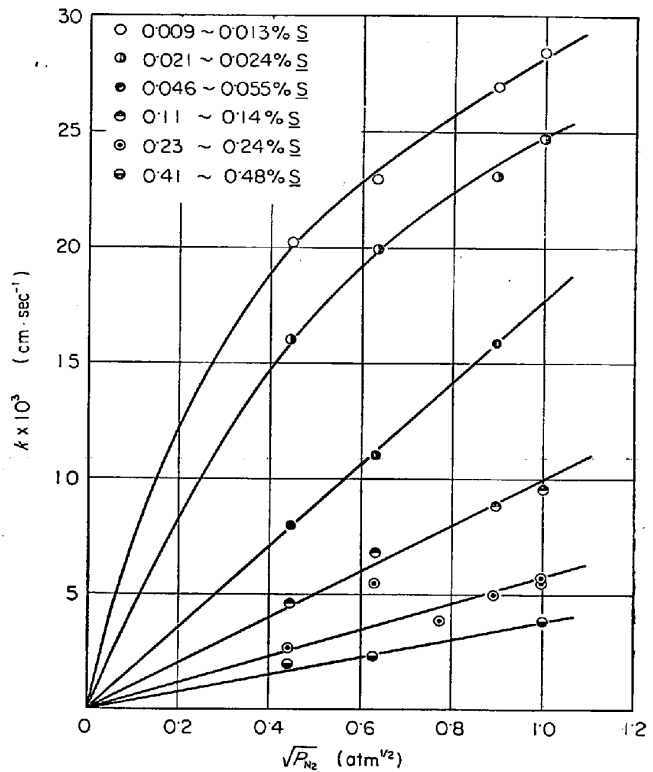


Fig. 4. Relationship between apparent mass transfer coefficient and square root of nitrogen pressure in Fe-S liquid iron system.

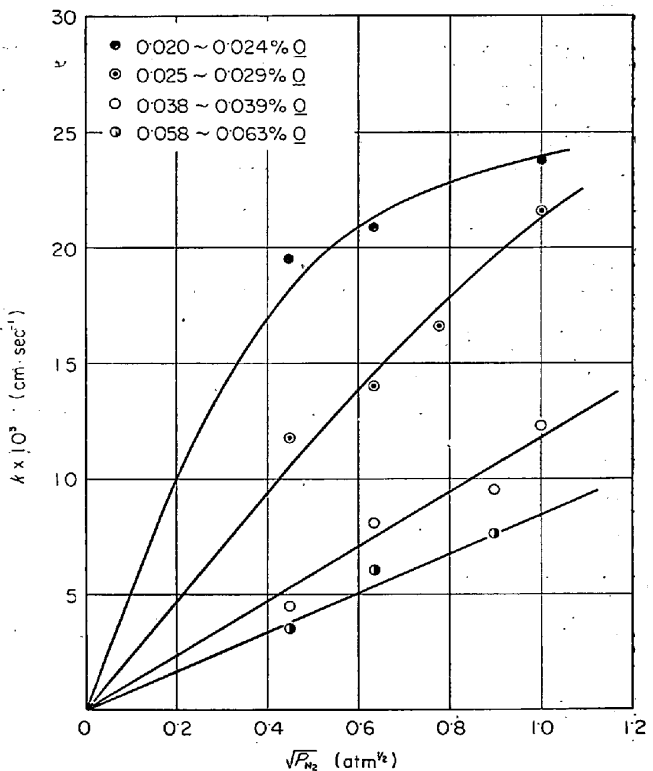


Fig. 5. Relationship between apparent mass transfer coefficient and square root of nitrogen pressure in Fe-O liquid iron system.

Fig. 4 および Fig. 5 は Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄における (18) 式の関係を示すが、いずれも (18) 式を満足し、すでに著者らが示した見かけの物質移動係数におよぼす気相の影響を説明するものである。

### 3. 考 察

#### 3-1 LINDEMANN の機構の適用に対する検討

この LINDEMANN の機構そのものは、たとえば  $N_2O$  などの多原子分子ガスの熱分解を説明する場合によく利用されるが、(8) 式および (9) 式のごとく仮定して窒素吸収過程にこの考え方を適用することもできる。

そこでまず気相側における窒素分子同志の衝突頻度が溶鉄内酸素濃度に関係なく一定であるにもかかわらず、窒素吸収速度が酸素によつて著しく低下することについて考察してみる。

一般に窒素分子は気相側において頻りに衝突して絶えずエネルギー状態を変化するが、多数の分子よりなる系においては、ある energy level に存在する分子数は一定と考えられ、その分子数は energy level の高いほど少なくなるといういわゆる MAXWELL 分布則に従う。しかもこの関係は溶鉄内の表面活性成分の存在に無関係と考えられる。一方、既報のように溶鉄への窒素吸収の活性化エネルギーは酸素濃度の増加とともに大きくなることが明らかである<sup>9)</sup>。したがつて、表面活性成分による窒素吸収速度の低下については、この MAXWELL 分布則にもとづく窒素分子のエネルギー状態の観点からつぎのように考えることができる。

すなわち溶鉄内において表面活性成分がある濃度にあるとき、ある最低 energy level 以上に存在するすべての分子は活性分子になりうるが、表面活性成分の濃度が増加するとともに、活性分子として存在しうる最低 energy level が高くなり、活性分子数は MAXWELL 分布則に従つてしだいに減少する。つまり表面活性成分の濃度が低い場合には活性分子であつても、濃度増加に伴う最低 energy level の上昇によつて、一部の分子は活性分子としての資格を失う。

結局、表面活性成分濃度の高い場合の吸収速度は活性分子濃度の低下によつて低下し、一方、吸収の活性化エネルギーは最低 energy level の上昇に応じて上昇する。しかも、この場合の吸収速度は活性分子化速度によつて支配されるので、気相側からみれば  $P_{N_2}$  に比例するが、速度それ自身は  $(P_{N_2^*})^{1/2}$  に依存して溶鉄内窒素濃度に関して一次反応式に従う。

他方、表面活性成分が稀薄な場合には活性分子化速度が速く、吸収速度は  $(P_{N_2^*})^{1/2}$  に依存する  $N_2^*$  の溶解

過程に支配されるので、一次反応式に従う。したがつてこの場合の吸収速度は気相側よりも液相側の影響を強く受け、溶鉄内の窒素の移動過程によつて律速されるとみなすことが妥当であろう。その理由として、まず第一に表面活性元素が稀薄な範囲で吸収速度が  $(P_{N_2})^{1/2}$  に比例すること<sup>9)</sup>、第二に窒素吸収のための活性化エネルギーの値が表面活性元素の濃度低下とともにしだいに小さくなり<sup>9)</sup>、たとえば炭素の拡散のための活性化エネルギーの値 10 kcal/mol 前後<sup>11)</sup>に近づくからである。

また (8) 式における速度定数  $k_1$  および  $k_2$ 、または  $k_1/k_2$  の値は活性分子濃度が明らかでないので直接求められない。しかしながら、前述のように表面活性成分の濃度増加とともに活性分子の最低 energy level が上昇し、必然的に活性分子濃度が低下することになると考えると、(8) 式の左辺において窒素分圧一定という条件下で活性分子濃度  $P_{N_2^*}$  が低下することは、結局  $k_1$  の値が  $k_2$  に比較して小さくなることを表わすと思われる。

つぎに窒素分子が互に衝突して活性化する機構について考察してみる。まず気相内において分子同志が衝突し、ある分子がほかの分子よりも高いエネルギー状態となり、その後溶鉄表面に達してただちに溶解する機構も考えられる。また十分に活性化しない窒素が溶鉄表面に達した直後に、ほかの窒素の衝突を受けて活性化することもできる。もちろんこの場合に界面に到達しても十分に活性化されないならば、高温であるためにその窒素は溶鉄表面に物理吸着状態で留まることができず、ふたたび気相本体にもどる。いずれにしても以上述べたことは窒素吸収速度が表面活性元素の高い領域では窒素分子の吸着速度によつて律速されるという既報の結論<sup>9)</sup>を支持するものである。

一方 LINDEMANN の機構を応用する場合に (8) 式および (9) 式が定常状態を保持して進行すると仮定した。しかしながら条件によつては (8) 式あるいは (9) 式の一方が極端におそいためにその一方のみを考慮し、(15) 式あるいは (16) 式と同様な関係を求めることもできる。もちろん一方の過程がいかに迅速に進行するとしても、前述の定常状態を否定することはできない。

#### 3-2 表面活性物質を含む水のガス吸収に関する研究との比較

一般に化学工学の分野では液体のガス吸収に関する研究が活発であるが、一例として水のガス吸収速度についてみると、本研究と同様に表面活性物質によつて吸収速度が著しく低下することが認められている<sup>12)~17)</sup>。しかしながら、いうまでもなく対象とする温度範囲が異なること、同じ吸収されるガスであつても水中と溶鉄中とで

はその存在形態が必ずしも同じでないこと、また表面活性物質が水に不溶性のものを用いていることなどから考えると、これらの研究結果を直接比較することはむずかしい。それでもなお表面活性物質を含む水の  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  あるいは  $CH_4$  などのガス吸収に関する解析結果は本研究と関係が深いと思われるので、これらについて簡単にふれてみよう。

一般に水のガス吸収過程においては表面活性物質の存在には関係なく、気液界面における界面抵抗の存在と気相に平衡した界面濃度の成立が論議されている。この場合の界面物質移動係数  $k_s$  は気体分子運動論によつてつぎのようにあらわされる<sup>18)</sup>。

$$k_s = K \cdot H / \sqrt{2\pi RTM} \dots \dots \dots (19)$$

ただし、 $H$  : ヘンリー係数、 $M$  : ガス分子の分子量、 $T$  : 絶対温度、 $R$  : 気体定数、 $K$  : Accomodation coefficient. この  $K$  は界面のエネルギー障壁を乗り越えるに十分なエネルギーを保持し、実際に界面を通過する分子の割合を表わし、表面活性物質が存在しなければ  $10^{-6}$  の order にあるが、含む場合には  $10^{-8}$  の order にある<sup>18)</sup>。

一方、水のガス吸収速度は有機物などからなる表面活性物質によつて著しく低下することはすでにしばしば明らかにされている<sup>12)~17)</sup>。R. E. EMMERT ら<sup>12)</sup>はガス吸収におよぼす表面活性物質の影響を測定し、表面活性物質は液相内におけるガス成分の拡散を妨害するというよりも、それらは界面の波立ちを抑制することにより吸収速度を低下させるとみなすと同時に、吸収速度の低下を前述の  $K$  の値の低下、つまり界面抵抗 ( $=1/k_s$ ) の増大という形で表わしている。また E. GOODRIDGE ら<sup>13)</sup>はこのような界面抵抗におよぼす表面活性物質の影響についてつぎの 4 つの場合を取り上げ、活性化エネルギーの観点より考察した。すなわち、表面活性物質の効果として (1) エネルギー障壁を増大化する効果、(2) 表面活性物質自身によるふり効果、(3) 液相内における新しい境界層の形成ないしはその厚さの増大化、あるいは表面更新速度の低下などの流体力学的効果、(4) 界面の波立ちの抑制効果、に分けて検討した結果、結局 (1) および (3) の効果が最も影響が大きいことを明らかにした。

E. SADA ら<sup>14)</sup>および R. E. PLEVAN ら<sup>15)</sup>は表面活性物質によるガスの放出あるいは吸収速度の低下がその表面活性物質およびガスの種類によつて相違することを指摘し、さらに PLEVAN らはこれを界面における単分子層の構造の相違つまり液体凝縮膜、液体膨張膜、気体膜および固体膜などの区別<sup>19)</sup>によつて説明している。このような解析法は溶鉄の窒素吸収速度が Fe-C-Cr 系溶鉄にお

ける炭素とクロムよりも、硫黄や酸素によつて著しく低下する現象を説明する場合にも応用できるはずである。しかしながら、現在の段階では表面張力に関するデータが十分とはいえないために、この解析法によつて考察することはむずかしい。

また藤縄ら<sup>16)</sup>は表面活性物質による液体の流動状態の変化に注目し、表面活性物質が存在しない清浄表面を持つ水は本体と表面でほぼ同じ流速を示すにもかかわらず、表面活性物質が存在する汚れ面の水では表面の流速がきわめて小さく、いわゆる表面更新が行なわれがたいことを示している。しかも藤縄ら<sup>17)</sup>は具体的に湧き出し水の場合を例にとり、湧き出し点での水は清浄面となるが湧き出し点より遠ざかるにつれて静止面となることを指摘するとともに、この場合の清浄面と静止面の割合が表面張力と攪拌速度の関数となるので、吸収速度もこれらに依存すると述べている。この理論はガス吸収速度を有効界面積に比例する物質移動律速とみなす次節の 3.3 の考え方と同様であるが、この理論に従う表面活性物質の濃度範囲を明確にしなければならない。しかるに、溶鉄の表面張力に関する測定結果をみると、酸素あるいは硫黄が約 0.03% を越えると界面に吸着単分子層がほぼ形成されることが知られ、<sup>20)</sup>一方、著者らによる溶鉄の窒素吸収速度と表面張力の関係を見ると、両者は単分子層の形成が完了すると思われる濃度まで直線関係をほぼ満足している<sup>5)</sup>。したがつて溶鉄の窒素吸収速度も単分子層の形成が完了する濃度以下ならば、表面張力と一定の関係が成り立ち物質移動律速の立場で説明できる。

以上表面活性物質を含む水のガス吸収について述べたが、著者らの結論は GOODRIDGE ら<sup>13)</sup>に類似している。もちろん窒素吸収速度の低下が界面における化学反応速度の低下によると細分化せず、化学反応過程を含む総合的な界面抵抗の増大によるとみるならば、前述の諸研究は本研究に対して多くの類似点を持つものと思われる。

### 3.3 物質移動律速の立場からみた窒素吸収過程

最近溶鉄の窒素吸収過程の律速段階を物質移動律速のみによつて解析した研究<sup>9)</sup>が報告されている。つぎにこの理論について 2, 3 の検討を試みた。

すなわち、盛、伊藤<sup>9)</sup>は窒素も表面活性元素である<sup>20)</sup>ことに注目し、表面活性元素と窒素との同時吸着平衡が気液界面でつねに成立し、各成分の吸着量は相互に影響しあうものとみなした。一方窒素吸収速度は窒素自身の影響を受けず、もつばら表面活性元素の吸着量にのみ依存し、その濃度に無関係にすべて物質移動過程が律速すると仮定した。したがつて吸収速度は  $(1-\theta_x)F$  で表わす気液有効界面積  $F_{\text{eff}}$  に比例し、

$$dc/dt = k^0 \cdot (F/V) \cdot (1 - \theta_X) \cdot (C_S - C) \quad \dots\dots (20)$$

となる。ただし、 $(1 - \theta_X)$  : 表面活性元素が占めない吸着 site 率,  $k^0$  : 純鉄における真の物質移動係数をあらわす。この場合の見かけの物質移動係数  $k$  は

$$k = k^0 (1 - \theta_X) \quad \dots\dots (21)$$

となる。一方表面活性元素の吸着率  $\theta_X$  は

$$\theta_X = K_X C_X / (1 + K_X C_X + K_N P_{N_2}^n) \quad \dots\dots (22)$$

である。ただし、 $K_X, K_N$  : 表面活性元素および窒素の吸着係数,  $C_X$  : 表面活性元素の濃度,  $P_{N_2}$  : 窒素分圧,  $n$  : 次数であるがこれを 1 とする。(22)式を(21)式に代入し、逆数をとれば(23)式となる。

$$1/k = 1/k^0 + K_X C_X / k^0 \cdot (1 + K_N P_{N_2}^n) \quad \dots\dots (23)$$

(23)式の左辺は全過程の抵抗であり、右辺は純鉄でみられる抵抗と表面活性元素の吸着に基づく抵抗の和を表わす。

以上盛らによる解析法について簡単に述べたが、この理論は窒素吸収速度を有効界面積に比例する物質移動律速の立場からみているので、表面活性元素からなる単分子層の形成という界面状態の変化に無関係とはいえない。すなわち、著者らの測定結果をこの理論にあてはめると、前述のように表面活性元素の単分子層が形成されない低濃度ではこの理論が成立するが、それ以上の高濃度では必ずしも満足しないことが明らかとなった<sup>21)</sup>。このことは単分子層の形成完了後の界面近辺における表面活性元素の挙動が LANGMUIR の吸着等温式によつて単純にあらわせないことと、物質移動律速の仮定があてはまらないことを示している。したがつて表面活性元素の濃度が高い範囲では吸収速度が  $P_{N_2}$  に比例することを考慮し、化学反応律速の立場に立つて吸収速度を論ずることが適切と思われる。

### 3.4 化学反応律速の立場からみた窒素吸収過程

アルゴン雰囲気下における溶鉄の脱窒速度に関する近年の研究によれば、表面活性元素によつて脱窒速度は低下するが、速度自身は表面活性元素の濃度に無関係に溶鉄内窒素濃度に関して二次反応に従うと報告されている<sup>9)22)~27)</sup>。

不破ら<sup>9)</sup>はこのような溶鉄の脱窒速度に関する動力学的研究をもとに窒素吸収についても考察し、窒素吸収速度にも(7)式の二次反応式を適用した。その結果(7)式によつても(2)式の一次反応式の場合と同様に測定結果を説明することができるので、窒素吸収速度は表面活性元素のいかなる濃度範囲においても化学反応速度によつて律速されるとみなした。

しかしながら、Fig. 1~3 より明らかなように窒素吸収速度はすべての吸収条件で一次反応式に従うので、前

述の考え方は受け入れ難い。

ただし著者らの測定法ではアルゴン雰囲気下にある溶鉄に、その表面上約 15 mm の位置にあるガス導入管より窒素を吹付けるので、吸収初期の測定値はやや不正確な因子を含むという懸念が全くないとはいえない。したがつて Fig. 1~3 においてこの初期の測定結果を除外すると、二次反応式に基づく各曲線もかなり直線関係に近づくようにみえる。

しかしながら、初期測定値を削除して直線で結ぶとすると、それら各直線を原点方向に外挿した場合に、これらはいずれも縦軸の正の側に大きな切片を持つ。しかるに本実験条件下における不安定因子は気相側でアルゴンがしだいに稀薄化し、逆に窒素が規定濃度に達する過程が初期の間に存在することに基づく。しかもこの期間がすでに窒素吸収時間として考慮されている以上、各直線を外挿すればそれらは縦軸の正の切片をとるものではなく、むしろ負側の切片を持つべきであろう。つまり前述の関係がたとえ直線関係を示したとしても正の大きな切片を持つことは測定条件から判断して理解できないことである。

これに反して、一次反応式による場合には初期測定値も同一直線上にあることが明らかである。このことは前述の不正確因子が小さいので二次反応式をあてはめるにあたつて初期測定値を削除することが無意味となることを示すものである。結局溶鉄の窒素吸収速度は一次反応式に従うとみなすことが測定結果を正しく取り扱うものと認めざるをえない。したがつて溶鉄の窒素吸収と脱窒過程とは同一過程を逆方向に進行すると考えることは正しいが、これをもつて吸収と放出の律速過程が同一であるという結論にはならない。むしろ窒素吸収は一次反応放出は二次反応のごとく反応次数は両過程の律速過程の相違によつて異なるとみるべきである。

最近森ら<sup>28)29)</sup>は溶融銀の酸素吸収および脱酸速度について酸素濃淡電池の起電力を測定する方法によつて求め、脱酸速度は二次反応に従うが、酸素吸収反応は溶銀内の酸素濃度が平衡濃度から遠いならば一次反応式にもとづくことを明らかにしている。このことは前述の結論を支持するものと考えられる。

### 3.5 真空下における溶鉄の脱窒速度について

従来アルゴン雰囲気下における溶鉄の脱窒速度を測定した研究は多いが<sup>9)22)~27)</sup>、真空下における脱窒速度を求めたものは比較的少ない<sup>30)</sup>。そこで LINDEMANN の機構の前提条件である衝突過程の立場から脱窒速度を論ずるために真空下における脱窒速度を求めることにした。

脱窒速度を測定するための装置は窒素吸収速度を測定

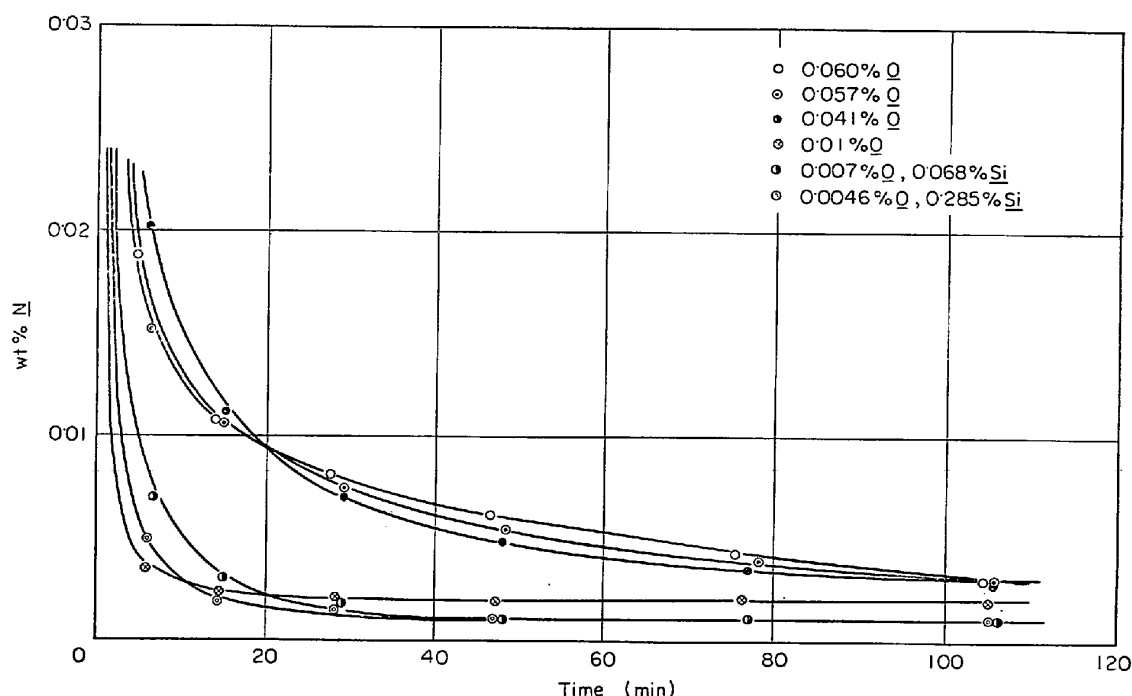


Fig. 6. Effect of oxygen on the nitrogen removal from liquid iron.

する場合と同じ真空誘導溶解装置<sup>31)</sup>を使用した。まず酸素濃度を調整するために約 10 g の Fe-C 合金を加えて真空脱酸を行なうとともに必要に応じて酸化鉄を加えた試料 400 g をマグネシアるつぼ(内径 38 mm)内で溶解後、窒素気流中において 1~2hr, 1600°C に保持して窒素をほぼ飽和濃度に到達せしめた。その後反応管内を真空にして脱窒を行なうのであるが、本実験装置では真空中において試料採取ができないので適当時間真空にした後炉内へのアルゴン導入、試料採取および真空処理の 3 段階を繰り返した。この操作に要する時間は最初の窒素雰囲気から真空にする場合を除きすべて 5 min 以内に完了することができるが、この間にもいくらか脱窒は進行していると思われる。しかしながら本研究においては 0.01%N 以下でのアルゴン雰囲気下における脱窒量は真空中における脱窒量に比較して無視できるものとみなし、脱窒時間としては反応管内が  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  mmHg の真空度の下にあるときのみ考慮した。

Fig. 6 はこのようにして測定した脱窒速度を示すが、いずれの場合にも測定初期においては気泡の発生を伴って急激に脱窒する反面、100 min 以上も真空脱窒を継続しても 0.001%N 以下にすることもできない。

つぎにこれら測定結果についても脱窒速度が化学反応速度によつて律速されると仮定して考察してみる。すなわち本研究条件下においては気相中で  $P_{N_2} = 0$  とみなすことができるので、脱窒過程において  $2N \xrightarrow{k_0} N_2(g)$ のごとく正方向のみを考慮すればよく、したがつて脱窒

速度は

$$-dc/dt = (F/V) \cdot k_0 \cdot C^2 \quad \dots\dots\dots (24)$$

となり、(24)式を  $t=0$  において  $C=C_0$  の条件で積分すれば

$$1/C - 1/C_0 = (F/V) \cdot k_0 \cdot t \quad \dots\dots\dots (25)$$

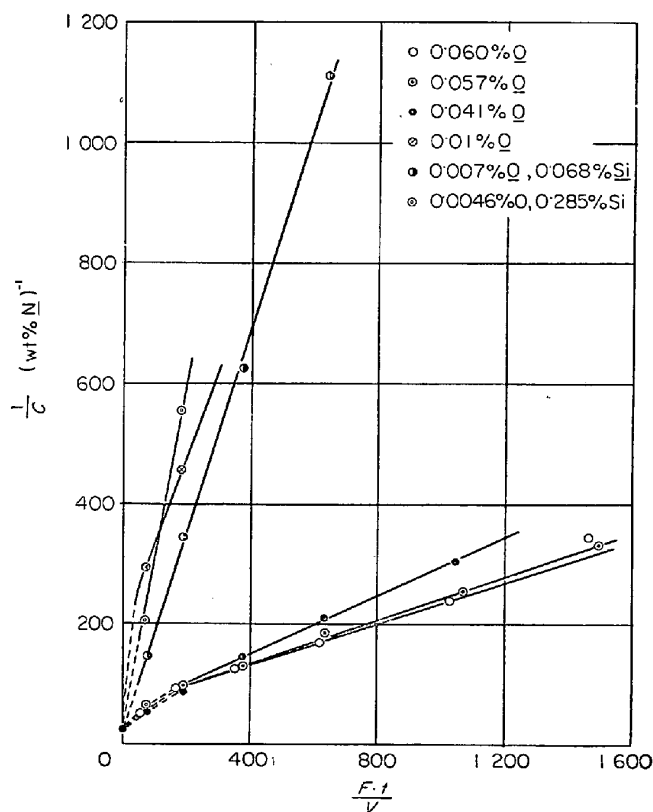


Fig. 7. Relationship between  $1/C$  and  $F \cdot t/V$ .

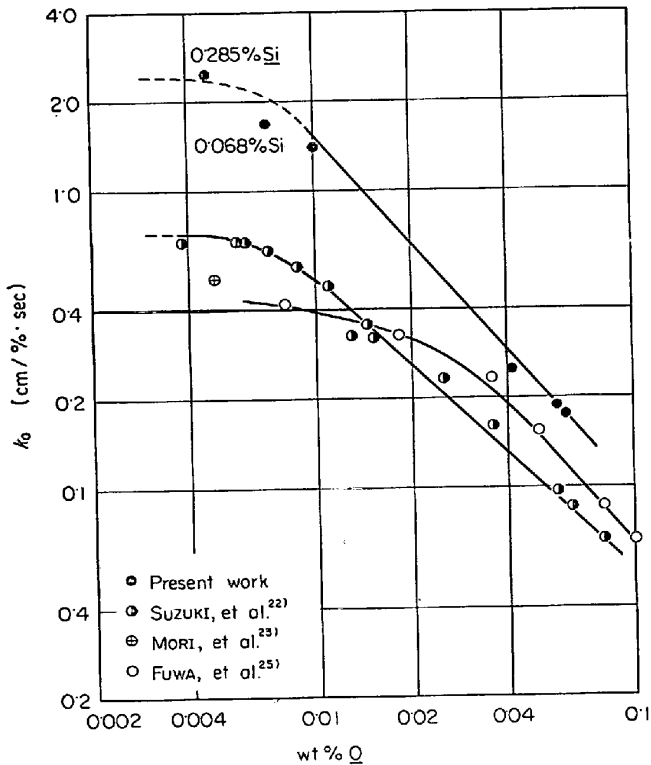


Fig. 8. Effect of oxygen on the apparent mass transfer coefficient.

になる。Fig. 6 の測定結果を (25) 式に従って  $1/C$  と  $F \cdot t/V$  の関係で図示すると Fig. 7 に示すように脱窒速度は初期において一部の窒素が気泡として脱窒されるために (25) 式を満足しない。しかしながら約 0.01% N 以下においてはこれをほぼ満足し、脱窒速度が化学反応速度によつて律速されるとみなすことができる。また既往の研究<sup>22)~27)</sup>と同様に見かけの物質移動係数  $k_0$  の値は溶鉄の酸素濃度に依存していることが明らかである。しかも真空下における本研究条件からみると脱窒速度は反応の基本である窒素原子の衝突結合過程によつて律速され、窒素分子の溶鉄表面からの離脱は速いと考えてよいであろう。

ところで本研究で測定した  $k_0$  の値は Fig. 8 に示すようにアルゴン雰囲気下における既往の研究結果<sup>22)23)25)</sup>に比較して大きい。その理由として、まず第一に本研究条件下においては鉄の蒸発速度がアルゴン雰囲気の場合よりも大きい。したがつて気液界面近傍を微視的にみた場合にここでの鉄原子の運動が激しく、窒素原子の衝突結合の確率、つまり化学反応速度そのものが速くなることが考えられる。第二にアルゴンによる脱窒条件下ではるつぼ側壁近辺においてアルゴン気流のよどみが生ずるために脱窒速度の局所的低下を避けることができない。しかしながら本研究条件下ではこれが存在せず、すべて

の気液界面が脱窒のために有効に働く。また Fig. 8 によればシリコンを含む溶鉄の  $k_0$  の値はきわめて大きい。このようなシリコンによる影響はアルゴン雰囲気下において測定した萬谷、不破<sup>26)</sup>によつても見い出されている。この場合には前述の 2 つの理由もさることながら、窒素吸収過程におけるシリコンの働き<sup>5)7)8)</sup>と同様に酸素による脱窒反応の妨害作用がシリコンによつて抑制されることも一つの理由と考えられる。

なお、本研究は測定結果が少ないうえに試料採取のさいの脱窒を無視したこと、および脱窒のさいに溶鉄が沸騰してつぼ壁面に付着するなど誤差を生ずる 2, 3 の因子を含むとみななければならないので、装置および測定法を改良してさらに実験を試みる予定である。

### 3.6 窒素吸収および脱窒過程の律速段階の相違

すでに述べたように窒素吸収過程は一次反応、脱窒過程は二次反応に従うことが妥当であるとみなすことができる。そこでこの相違について説明するために、窒素吸収の場合には気相側、脱窒の場合には液相側を LINDEMANN の機構における衝突活性化過程の観点より考察してみる。

すなわち窒素吸収の場合には気相側における窒素分子の衝突頻度は、吸収時間の経過とは無関係に一定比率で継続するが、脱窒の場合には脱窒の進行とともに溶鉄本体の窒素濃度が低下するために衝突頻度もしだいに小さくなる。このことは脱窒速度が 2 個の窒素原子の衝突結合過程、すなわち Fig. 7 に示すような二次反応式に支配されやすくなる原因ともなる。しかも脱窒速度が著しく低下するために、たとえ真空あるいは純粋なアルゴン雰囲気下に溶鉄を長時間保持したとしても、Fig. 6 に示すように窒素を完全に除去することはきわめて困難となる。これに反して、衝突頻度に変化がない窒素吸収の場合には、酸素濃度が著しく高い場合を除いて、比較的短時間で気相と平衡する濃度を容易に得ることができる。このような事実に基づいても脱窒過程における衝突過程がきわめて大きな因子となることが理解できる。

いずれにしても、窒素分子または原子の衝突頻度の立場から窒素吸収と脱窒過程をみると、気液界面をはさんでの衝突頻度の時間的変化の有無が大きく影響し、これが両過程の律速過程の相違を生み出すものと考えられる。

## 4. 結 言

著者らによる既往の研究結果をもとにして吸収機構をさらに明らかにせんと試み、2, 3 の考察を加えた結果、次の結論を得た。



(1) 溶鉄の窒素吸収過程に LINDEMANN の機構を応用した結果、一般に吸収速度は表面活性元素の低濃度範囲では活性分子の物質移動過程、また高い場合には窒素分子の活性化過程つまり化学反応過程によつて律速されるとみなすことが妥当であることが明らかとなつた。

(2) 化学工学の分野における水のガス吸収速度に関する研究を本研究と比較した結果、吸収の条件が異なるにもかかわらず多くの類似点のあることが明らかとなつた。

(3) 窒素吸収過程を表面活性元素の全濃度範囲にわたつて物質移動律速または化学反応律速の単一律速によつて説明することはむずかしい。

(4) 真空下における脱窒速度を測定した結果、脱窒速度はアルゴン雰囲気下の場合と同様に二次反応式に従うが、見かけの物質移動係数の値はやや大きな値となつた。

なお本研究において脱窒速度の測定を担当された新美英俊工学士に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 215, 33 (1960), p. 583.
- 2) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 3) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Mét., 60 (1963), p. 143
- 4) J. ELLIOTT and D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 277 (1963), p. 844
- 5) 長, 井上: 鉄と鋼, 54(1968), p. 19
- 6) 新名, 高見, 浜中: 鉄と鋼, 54(1968), S 122
- 7) 長, 岡村, 井上: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1176
- 8) 盛, 伊藤: 鉄と鋼, 55(1969), S 69
- 9) 不破, 萬谷, 戸崎: 鉄と鋼, 55(1969), S 472
- 10) 田村: 物理化学(下), p. 526, [至文堂] (1962)
- 11) 溶鉄, 溶滓における拡散および界面現象, p. 50, 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会
- 12) R. E. EMMERT and R. L. PIGFORD: Chem. Eng. Prog., 50 (1954), p. 87
- 13) F. GOODRIDGE and I. D. ROFF: I & E. C. Fundamentals, 4 (1965), p. 49
- 14) E. SADA and D. M. HIMMELBLAU: AIChE Journal, 13 (1967), p. 860
- 15) R. E. PLEVAN and J. A. QUINN: AIChE Journal, (1966), p. 894
- 16) 藤縄, 塚越, 阿部: 化工, 31(1967), p. 577
- 17) 藤縄, 半沢, 阿部: 化工, 31(1967), p. 590
- 18) 佐田: 化工, 27(1963), p. 905
- 19) J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL: Interfacial

- Phenomena, p. 225/234 [Academic Press] (1963)
- 20) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955) p. 557
  - 21) 井上, 長: 学振, 19委 8980, (1969)
  - 22) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 877
  - 23) 盛, 姉崎: 鉄と鋼, 55(1969), S 64
  - 24) 新名, 高見: 鉄と鋼, 55(1969), S 473
  - 25) 不破, 萬谷, 篠原: 鉄と鋼, 53(1967), S 328
  - 26) 萬谷, 不破: 鉄と鋼, 56(1970), S 79
  - 27) 岡村, 成田, 小山, 牧野, 川口: 鉄と鋼, 56 (1970), S 80
  - 28) 森, 佐野, 松島: 鉄と鋼, 56(1970), S 83
  - 29) 森, 佐野, 鈴木, 松島: 鉄と鋼, 56(1970), S 84
  - 30) H. KNÜPPEL and F. OETERR: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) p. 729
  - 31) 長, 井上: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393

#### 討 論

【質問】 東北大学工学部 萬谷志郎

これまで一次反応とは物質移動律速と考えているように思うが、LINDEMANN mechanismは化学反応律速の場合に利用できるものと思うがいかがか。

【回答】

一般に窒素吸収速度が溶鉄内窒素濃度に関して一次反応式を満足し、さらに  $(P_{N_2})^{1/2}$  に比例すれば物質移動律速と考える。また LINDEMANN の機構そのものは化学反応過程のみに関して提案されたものであるが、本研究はこの考え方を利用したにすぎず、これによる解析結果のうち吸収速度が  $(P_{N_2})^{1/2}$  に比例する範囲を物質移動律速とみなしたものである。

【質問】 東北大学工学部 萬谷志郎

吸収反応を二次反応として取り扱った場合には直線関係が得られないというが、これは測定初期 3~5 min のデータをどのように評価するかによつて大分違つてくるように思うが。

【回答】

この問題は測定条件と測定結果とを関係づけて考察し誤差の特徴を把握してはじめて解決できる。すなわち著者らの測定法ではアルゴン雰囲気下の溶鉄に窒素を吹きつける方法を採用しているために初期の値がやや不正確となる。しかしながらこの条件下の不正確因子は窒素吹きつけ開始直後において気相側の窒素が規定の濃度になるのに時間的遅れを生ずることに基づく。したがつて見かけの物質移動係数を求めるためにたとえば一次反応式で  $\ln[(C_s - C_0)/(C_s - C)]$  と  $F \cdot t/V$  をプロットし原点方向に直線を外挿すると、縦軸の負の側に切片を持つのが正しく、事実その傾向がある。一方二次反応式についても同様にプロットして初期測定値を無視した直線を外挿すると、逆に正の側に切片を持つ。このことは前述の測定条件からみて理解し難いことである。そこで1次反応式による場合には初期測定値を含めてすべて一本の直線関係で表わすことができることを考慮し、吸収反応は二次反応ではなく一次反応にしたがうものとみなした。