

論 文

UDC 669.046.517 : 669.786

溶鉄の窒素吸収および脱窒速度について*

天野 和男**・伊藤 公允***・坂尾 弘***

On the Rates of Nitrogen Absorption and Desorption in Liquid Iron

Kazuo AMANO, Koin ITO, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The rates of nitrogen absorption and desorption of levitated iron droplets have been measured. This study made it clear that the rate of reaction of gas with liquid iron is determined by the mass transfers between two phases. The following equation was obtained in accordance with the two film theory.

$$-\dot{n}_N = k_m (n_N - \sqrt{\alpha n_N + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 + (n_N^0)^2} + \frac{\alpha}{2})$$

$$\text{where } \alpha = \frac{k_m R T K_N^2}{2 k_g f'^2}$$

Applying this equation to various experimental conditions, the following became clear. The reaction is first-order when there exists no gas boundary layer, for example, the nitrogen absorption from pure nitrogen gas injection. The reaction is between first- and second-order when there are two boundary layers, for example, the nitrogen desorption into pure argon gas. Oxygen which is a surface active element, retards the reaction rate because it decreases the effective surface area. This influence disappeared at about 2100°C. Other alloying elements change the value of α affecting the activity of nitrogen in liquid iron.

1. 結 言

著者らは前報¹⁾²⁾において溶鉄の CO-CO₂ 混合ガス吸収速度および Ar ガス中への C・O 脱ガス速度を測定し、いずれの場合も化学反応自身は非常に速いので律速段階にならないとして異相間物質移動律速で反応速度を解析してきた。ところが、ガス構成元素が炭素と酸素の 2 元素から成る CO-CO₂ 混合ガスの吸収反応は、界面において平衡関係を保持するためガス本体とは CO/CO₂ の比が異なる混合ガスを生成し、時間とともにその比が変化する。あるいは、C・O 脱ガス反応では、平衡論的には界面に CO の他に CO₂ も生成すると思われる。そこで、吸収反応は浮揚溶解法で行なった場合、界面で分解した CO の内部への移動が主体となる反応初期と、界面に生成した CO-CO₂ のガス本体中への移動が律速段階になる反応後期と区別できるので、それぞれについて反応速度を解析した。一方、坩堝溶解法では実験条件から界面濃度の変化に比較して溶鉄内部濃度の変化が遅れるので、両境膜内の物質移動が混合律速になると

して解析した。しかしながら、吸収反応の全反応時間にわたる濃度変化を表わす解析解が得られなかった。また、脱ガス反応では界面に存在すると思われる CO₂ を実験結果にしたがい無視した。このように、反応機構が複雑であるため吸収反応と脱ガス反応を定性的に解析するに留まった。

そこで、溶鉄-ガス間の反応が異相間の物質移動律速で進行していることをさらに明確にするため、ガス構成元素が 1 元素から成る N₂ ガスを用いて、浮揚溶解法で溶鉄の N₂ ガス吸収速度および脱窒速度を測定した。

純 N₂ ガス吸収反応は Sieverts 法、ガス吹き付け法ともに 1 次式で示されているが³⁾⁴⁾、脱窒反応は Sieverts 法で行なった場合 1 次式で示され⁴⁾、純 Ar ガス吹き付け法の場合 2 次式で示された例もある^{5)~8)}。また、Ar-N₂ 混合ガスを用いた場合 1 次と 2 次の間次数を示すことも報告されている⁹⁾。他方、溶鉄-N₂ ガス間の反応速度は界面活性元素の添加によつて非常に遅くなること多くの研究で明らかにされており、この現象と 2 次式で示されることから脱窒反応を化学反応律速で解析した報告

* 昭和 50 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 50 年 12 月 16 日 受付 (Received Dec. 16, 1975)

** 名古屋大学大学院 (Nagoya University, Furocho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 工博 (Nagoya University)

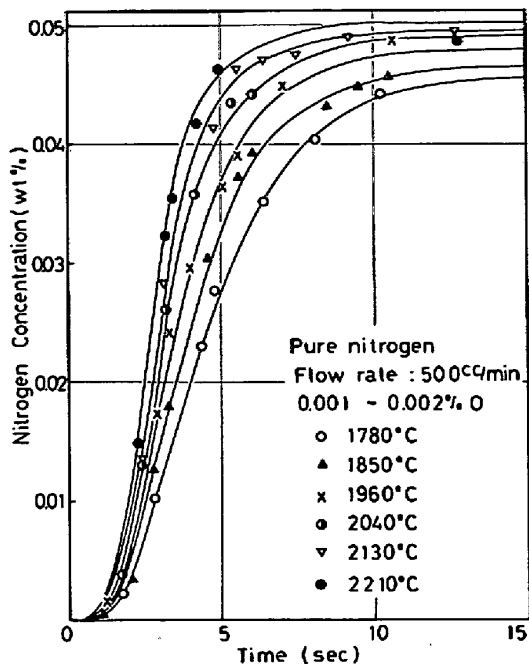


Fig. 1. Results of nitrogen absorption in pure nitrogen atmospheres at various temperatures.

もみられる。しかしながら、吸収反応と脱ガス反応がそれぞれ異相間物質移動律速と化学反応律速といった反応機構の全く異なる律速段階で進行すると考えることは疑問が残る。そこで、 N_2 ガス吸収反応と脱窒反応を同時に満足する速度式を異相間物質移動律速に従って導出し、その機構で界面活性元素および合金元素の影響を検討して、溶鉄- N_2 ガス間の反応速度を解析した。

2. 実験方法

2.1 装置および素材

前報¹⁾と同じ装置に Ar ガスおよび N_2 ガスを用いた。 N_2 は市販のガスを 400°C に加熱した銅鋼中へ流し酸素を除去した後、乾燥剤に通した。Ar は市販の希ガス精製装置を通して脱酸した。これらのガスを三方コックを通して反応管へ導入した。

純鉄用素材は再電解鉄をマグネシア坩堝内で溶解し水素還元して作成した。この素材の酸素濃度は $0.001\sim 0.002\%$ であった。高酸素含有鉄用素材は再電解鉄を溶解した後酸化鉄を添加して作成した。得られた酸素濃度は $0.085\sim 0.090\%$ であった。この2種類の酸素濃度の素材をそれぞれ $1.000\pm 0.001\text{ g}$ に調整して使用した。

2.2 操作および分析

N_2 ガス吸収速度を測定する場合はまず反応管内に Ar ガスを 2000 cc/min の流速で流し、その中へ石英台に乗せた素材を保持する。発振機の電源を入れると、素

材は浮揚し、約 30 sec で溶解する。電源を入れた後、約 45 sec で所定温度に達するので、 60 sec 後三方コックを切り換え、純 N_2 ガスあるいは N_2 -Ar 混合ガスを反応管内に流し反応を開始させる。所定時間後水冷銅鑄型を反応管下部より挿入して試料を採取し、電源を切り急冷凝固させる。反応時間を変えてこの操作を繰り返す。

脱窒速度を測定する場合は、吸収実験の結果から 30 sec 間純 N_2 ガスを溶鉄に吸収させれば飽和することが明らかになったので、吸収実験の時と同様に Ar ガス気流中で加熱溶解した後、 60 sec 間純 N_2 ガスを溶鉄に吸収させる。その後三方コックを切り換え、Ar ガスあるいは Ar- N_2 混合ガスにより脱窒反応を行なわせる。所定時間後、前述のように水冷銅鑄型で試料を採取する。

得られた半球状の試料を2分し、その1つを窒素分析試料に、他を酸素分析試料にした。窒素分析は水蒸気蒸留-ネスラー吸光光度法で、酸素分析は自動電量滴定法で行なった。分析値のバラツキは窒素で $\pm 5\text{ ppm}$ 、酸素で $\pm 2\text{ ppm}$ であった。

時間の測定は、三方コックの回転および水冷銅鑄型の挿入によつて作動するタイマーで行なった。 0.01 sec まで読みとることが可能であり、 0.01 sec の位を四捨五入し、 0.1 sec の位までを採用した。温度の測定は光高温計で行なった。Ar 気流から N_2 気流へガスを切り換えると、約 10 sec 間で $10\sim 15^\circ\text{C}$ の温度降下を生じ、その後一定温度になった。反応時間が短かいので、ガスを切り換える直前の温度を測定温度とした。

3. 実験結果

$0.001\sim 0.002\%$ の酸素を含んだ溶鉄に純 N_2 ガスを 500 cc/min の流速で吹き付け、 1780°C から 2210°C の温度範囲で N_2 ガス吸収速度を測定した。その時の溶鉄内窒素濃度の時間変化を Fig. 1 に示す。反応初期の濃度変化が遅いのは、Ar 気流中で溶解した後三方コックを切り換えた時を反応時間 $t=0$ としたので、 N_2 ガスが溶鉄に到達しさらに溶鉄表面の Ar ガスと N_2 ガスが置換されるのに約 2.0 sec を要するためである。吸収速度は温度の上昇とともに大きくなった。反応は遅い場合でも約 $20\sim 30\text{ sec}$ で終了した。

$P_{N_2}=1\text{ atm}$ の N_2 ガスとそれぞれの温度で平衡した濃度の窒素を含んだ溶鉄に純 Ar ガスを 2000 cc/min で吹き付け、 1780°C から 1950°C の温度範囲で脱窒反応を行なわせた。その結果を Fig. 2 に示す。溶鉄に N_2 ガスを飽和させている間に Ar ガスが希ガス精製装置内で加圧状態になるため、三方コックの切り換えと同時に溶鉄球周辺のガスの置換が完了しその後一定流量のガス

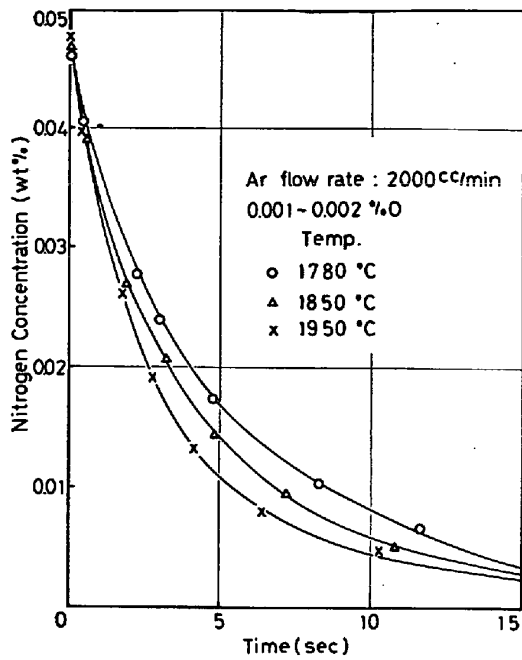


Fig. 2. Results of nitrogen desorption in pure argon atmospheres at various temperatures.

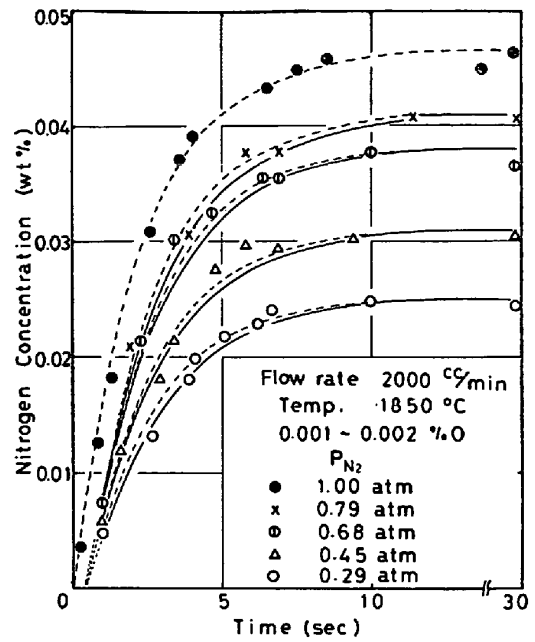


Fig. 4. Results of nitrogen absorption in N_2 -Ar atmospheres at 1850°C, total flow rate 2 000 cc/min.

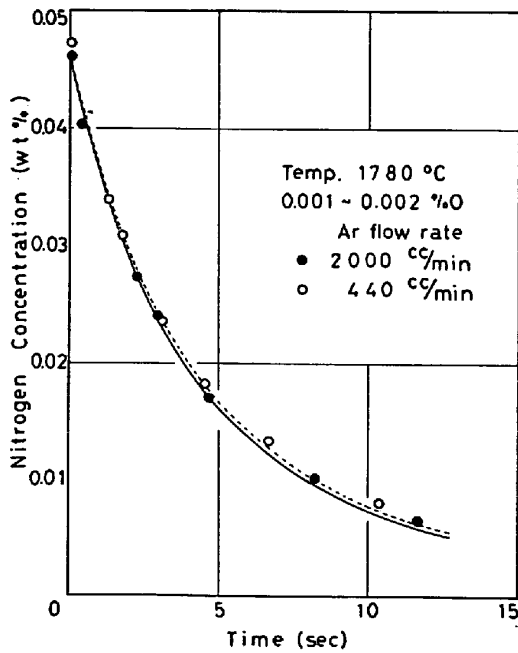


Fig. 3. Effect of argon flow rate on nitrogen desorption at 1780°C.

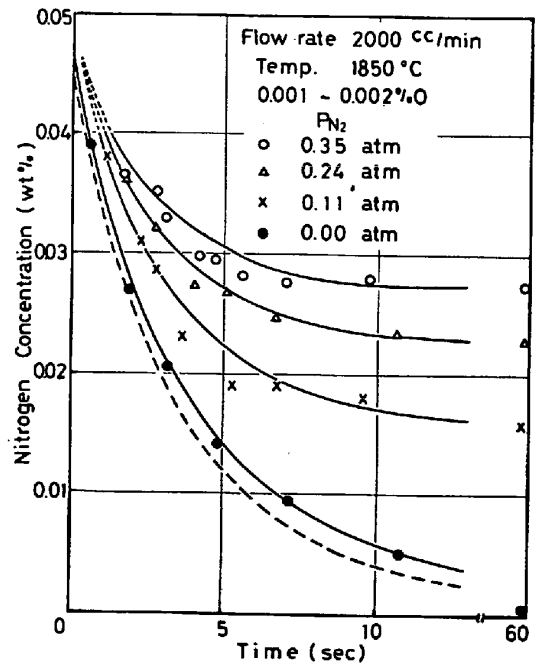


Fig. 5. Results of nitrogen desorption in Ar- N_2 atmospheres at 1850°C, total flow rate 2 000 cc/min.

が流れる。そこで、純 Ar ガスによる脱窒反応は $t = 0$ で直ちに開始した。窒素濃度は約 30~40sec で 0.001 %N 以下に減少し分析精度内で一定になった。反応速度は温度の上昇とともに大きくなった。

Ar ガス流速の脱窒速度に及ぼす影響を調べるため、温度を 1780°C に保ち、Ar ガス流速が 440 cc/min と 2000cc/min の場合について測定した。その結果を Fig.

3 に示す。Ar ガス流速の反応速度に及ぼす影響はほとんど認められなかった。

次に、反応速度に及ぼす窒素分圧の影響を調べた。全体の流速を 2000 cc/min に保った $P_{N_2} + P_{Ar} = 1$ atm の混合ガスを溶鉄に吹き付け、1850°C で測定した。吸収

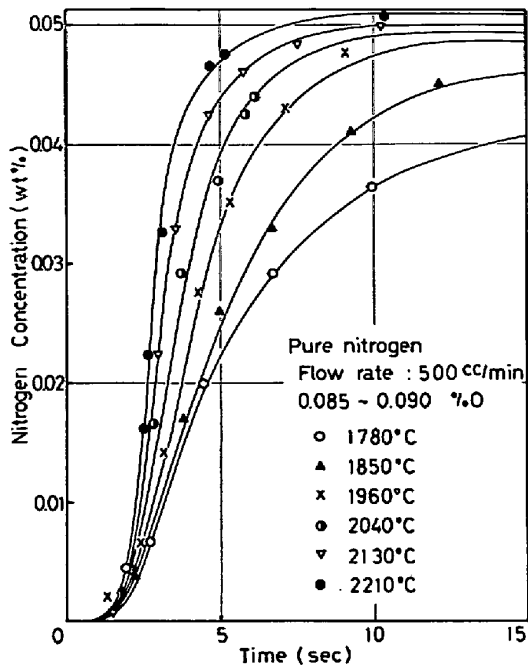


Fig. 6. Effect of oxygen concentration in liquid iron on nitrogen absorption at the same temperatures as shown in Fig. 1.

速度の測定結果を Fig. 4 に、脱窒速度の測定結果を Fig. 5 にそれぞれ示す。窒素分圧を変えて行なった測定では、Ar-N₂混合ガスが溶鉄表面へ到達するまでに、前述の反応開始時間 $t = 0$ から約 0.6 sec を要する。その間の変化は図中の点線で示した。脱窒速度の測定には、すべて酸素濃度が 0.001~0.002 % の素材を使用した。

溶解酸素の溶鉄-N₂ガス間の反応速度に及ぼす影響を調べるため、Fig. 1 で示した N₂ ガス吸収反応と同じ条件で 0.085~0.090% の酸素を含んだ溶鉄に純 N₂ ガスを吹き付け、吸収速度を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。高酸素含有鉄の N₂ ガス吸収速度は純鉄の場合と比較すると、低温程著しく遅くなり高温になるにしたがい純鉄の場合に近づき、2130°C 以上では両者の吸収曲線は一致した。溶解酸素の溶鉄-N₂ ガス間の反応速度に及ぼす影響はこのように大きい。本実験では測定中に溶鉄内酸素濃度は変化しなかつた。

4. 考 察

4.1 溶鉄-N₂ ガス間の物質移動速度の導出

著者らは前報で溶鉄の CO ガス吸収および脱ガス速度を、界面化学反応は非常に速く律速段階にならないとして、異相間物質移動律速で解析してきた。この考え方を溶鉄-N₂ ガス間の反応に適応し、それぞれの境膜内を移動する速度式を導出し反応速度を解析する。

溶鉄側境膜を移動する溶解窒素の速度式は

$$-\dot{n}_N = k_m (n_N - n_N^s) \dots\dots\dots (1)$$

で示される。一方、ガス側境膜を移動する N₂ ガスの速度式は次式で示される。

$$-\dot{n}_{N_2} = k_g \frac{1}{RT} (P_{N_2}^s - P_{N_2}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 \dot{n}_N : 溶解窒素の移動速度 [mol cm⁻² sec⁻¹]

\dot{n}_{N_2} : N₂ ガスの移動速度

k_m : 溶鉄側境膜の物質移動係数 [cm sec⁻¹]

k_g : ガス側境膜の物質移動係数 [cm sec⁻¹]

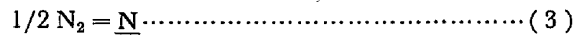
n_N : 溶鉄内窒素濃度 [mol cm⁻³]

P_{N_2} : N₂ ガス分圧 [atm]

R : 気体定数 [cm³ atm °K⁻¹ mol⁻¹]

T : 温度

であり、 S は界面を示す。溶鉄-ガス界面で生ずる反応



は非常に速いので、次式で示す平衡関係を保つ。

$$k_N = a_N^s / \sqrt{P_{N_2}^s} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 k_N : 平衡定数

a_N^s : 界面の窒素活量

$$a_N = f' n_N = f [\%N]$$

f : Henry 基準の活量係数

f' : モル濃度で表わした場合の活量係数

である。ガス本体の N₂ ガス分圧と平衡する溶鉄内窒素濃度を n_N^s で示すことにすれば、(4) 式の関係より

$$P_{N_2} = \left(\frac{f'}{k_N} \right)^2 (n_N^s)^2 \dots\dots\dots (5)$$

で表わされるので、(2) 式は次式で書くことができる。

$$-\dot{n}_{N_2} = k_g \frac{f'^2}{RTK_N^2} \{ (n_N^s)^2 - (n_N^s)^2 \} \dots\dots\dots (6)$$

(3) 式の関係から、 $\dot{n}_{N_2} = 1/2 \dot{n}_N$ が成り立つので、(1)、

(6) 式から界面の窒素濃度 n_N^s を計算すると

$$n_N^s = \sqrt{\alpha n_N + (\alpha/2)^2 + (n_N^s)^2} - \alpha/2 \dots\dots\dots (7)$$

$$\alpha = \frac{k_m RTK_N^2}{2k_g f'^2} \dots\dots\dots (7)'$$

となる。(7) 式を(1)あるいは(6)式に代入すれば(8)式が得られる。

$$-\dot{n}_N = k_m \{ n_N - \sqrt{\alpha n_N + (\alpha/2)^2 + (n_N^s)^2} + \alpha/2 \} \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式は実験条件によつて次のように変化する。 α が非常に小さくなる実験条件、つまり、溶鉄側境膜の物質移動抵抗がガス側のそれと比較して非常に大きくなる場合、(8) 式は 1 次式で近似でき、界面濃度 n_N^s は n_N^s で表わされる。

$$-\dot{n}_N = k_m (n_N - n_N^s) \dots\dots\dots (1)'$$

(1)' 式を積分すると次式が得られる。

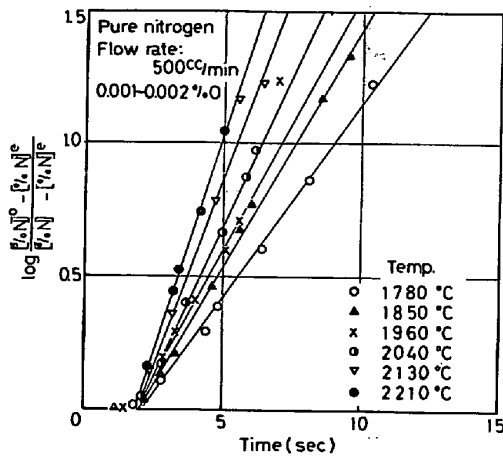


Fig. 7. Relation between time and $\log (\% N^0 - \% N^e) / (\% N - \% N^e)$ for nitrogen absorption in pure nitrogen atmospheres at various temperatures.

$$\ln \frac{n_N^0 - n_N^e}{n_N - n_N^e} = \frac{F'}{V} k_m (t - t_0) \quad (9)$$

ここで、 $n_N^0 : t = t_0$ の時の溶鉄内窒素濃度

V : 溶鉄体積 [cm³]

F' : 有効界面積 [cm²]

である。 α が非常に大きくなる実験条件、つまり、ガス側境膜の物質移動抵抗が溶鉄側のそれと比較して著しく大きくなる場合、(8)式は2次式で近似でき、界面濃度 n_N^e は n_N で表わされる。

$$- \dot{n}_N = \frac{2 k_g f^{1/2}}{RT K_N^2} (n_N^2 - n_N^{e2}) \quad (6)'$$

(6)' 式を積分すると、 $n_N^e \approx 0$ のとき

$$\begin{aligned} \ln \frac{n_N + n_N^e}{n_N - n_N^e} - \ln \frac{n_N^0 + n_N^e}{n_N^0 - n_N^e} \\ = 4 \frac{F'}{V} k_g \frac{n_N^e f^{1/2}}{RT K_N^2} (t - t_0) \quad (10) \end{aligned}$$

$n_N^e = 0$ のとき

$$\frac{1}{n_N} - \frac{1}{n_N^0} = 2 \frac{F'}{V} k_g \frac{f^{1/2}}{RT K_N^2} (t - t_0) \quad (11)$$

となる。 α が極端に大きな値あるいは小さな値をとれない実験条件では、反応速度は(8)式で示される。(8)式を積分すると次式が得られる。

$n_N^e \approx 0$ のとき

$$\begin{aligned} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{2n_N^e} \right) \ln \left\{ \sqrt{\alpha n_N + \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 + (n_N^e)^2} - \frac{\alpha}{2} + n_N^e \right\} \right. \\ \left. + \left(1 + \frac{\alpha}{2n_N^e} \right) \ln \left\{ \sqrt{\alpha n_N + \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 + (n_N^e)^2} - \frac{\alpha}{2} \right. \right. \\ \left. \left. - n_N^e \right\} \right]_{n_N = n_N^0}^{n_N = n_N} = - \frac{F'}{V} k_m (t - t_0) \quad (12) \end{aligned}$$

$n_N^e = 0$ のとき

$$\begin{aligned} \left[2 \ln \left\{ \sqrt{\alpha n_N + \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2} - \frac{\alpha}{2} \right\} \right. \\ \left. - \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha n_N + \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2} - \frac{\alpha}{2}} \right]_{n_N = n_N^0}^{n_N = n_N} \\ = - \frac{F'}{V} k_m (t - t_0) \quad (13) \end{aligned}$$

4.2 N₂ ガス吸収反応への速度式的应用

(8)式で得られた速度式に基づいて種々の実験条件における N₂ ガス吸収速度を考察する。

純 N₂ ガス吸収反応は、ガス側に境膜ができず溶鉄側境膜だけが存在する。この場合、ガス側の物質移動係数 k_g は無限大となるので α はゼロになる。そこで、速度式は(1)' 式で示すことができる。(9)式をモル濃度から重量パーセント濃度に換算して Fig. 1 で示した実験結果を計算し、その結果を Fig. 7 に示す。N₂ ガスが溶鉄周辺の Ar ガスを置換した 2sec 以後は、いずれの温度においてもよい直線関係を示している。このことから溶鉄の純 N₂ ガス吸収反応は溶鉄内の物質移動が律速段階であり、Fig. 7 の直線の傾きから k_m が求まる。

Sieverts 法あるいは減圧下加圧下での N₂ ガス吸収反応は、大気圧下の純 N₂ ガス吹き付け法による吸収反応と同様、ガス側境膜が生じない。したがって、吸収速度は、PEHLKE ら⁴⁾、SCHENCK ら¹⁰⁾、FISCHER ら¹¹⁾ の報告でも示されるように、(1)' 式で示される。

N₂-不活性ガス混合ガスによる溶鉄の N₂ ガス吸収反応では、界面近傍の溶鉄側およびガス側にそれぞれ境膜が生ずる。したがって、この両境膜内を移動する窒素に対する速度式は、(8)式を適応しなければならない。Fig. 4 の破線は、純 N₂ ガス吸収反応から得られた k_m を用いて、(9)式に従って計算したものである。実線は、この k_m と後述する k_g を用いて、各窒素分圧における吸収速度を(12)式に従って計算したものである。

4.3 脱窒反応への速度式的应用

種々の実験条件で測定を行なった場合の脱窒反応に(8)式を適応し、その反応速度を考察する。

不活性ガスによる脱窒反応は、真空脱窒と異なり溶鉄側境膜の他にガス側境膜を生ずるので、その抵抗を考慮する必要がある。純 Ar ガスによる脱窒反応の測定結果を(9)、(11)式にしたがつてそれぞれ計算したところ、いずれのプロットも直線関係がみられなかつた。そこで、試みに 1.5 次式を与えてみる。

$$- \dot{n}_N = k'' n_N^{1.5} \quad (14)$$

k'' は速度定数である。(14)式を積分し

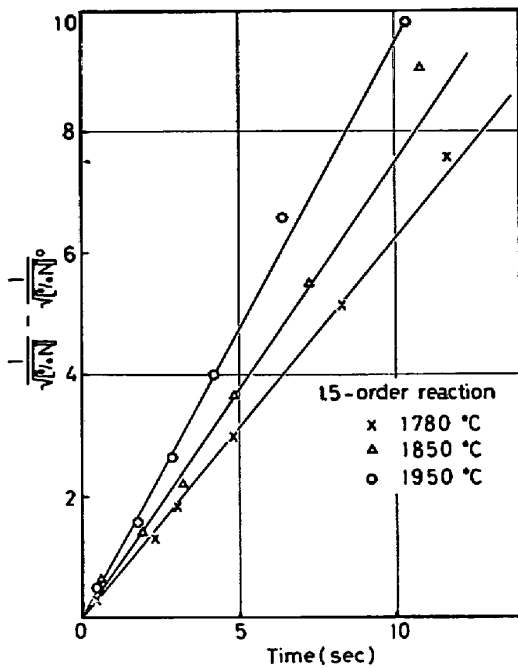


Fig. 8. Relation between time and $\left(\frac{1}{\sqrt{\%N}} - \frac{1}{\sqrt{\%N^0}}\right)$ for nitrogen desorption in pure argon atmospheres.

$$\frac{1}{\sqrt{n}} - \frac{1}{\sqrt{n_0}} = \frac{F'}{2V} k'' (t - t_0) \dots\dots\dots (15)$$

(15)式にしたがって実験結果をプロットし、Fig. 8に示す。よい直線関係が得られ、浮揚溶解法を用いた純 Ar ガスによる脱窒反応は1次式と2次式の間の中間の速度式で示されることが明らかになった。このことから不活性ガスによる脱窒反応は溶鉄側、ガス側両境膜内の物質移動が混合律速であり、(8)式を $n_s^0 = 0$ として適応できることが考えられる。

そこで、本実験結果が(8)式にしたがうことを検討する。(8)式には溶鉄側、ガス側境膜の物質移動係数が含まれる。 k_m は純 N_2 ガス吸収の実験から得られた値に、後述する酸素濃度の影響を考慮して、1850°C で $k_m = 0.045 \text{ cm/sec}$ を用いる。 k_g に対しては DISTIN ら¹²⁾、STEINBERGER ら¹³⁾ の導出した式から 1850°C、Ar ガス流速 2000 cc/min で $k_g = 17 \text{ cm/sec}$ が算出されるので、この値を用いてみる。 $f = 1$ として α を計算すると、 $\alpha = 0.0024\%$ が得られる。これらの値を(13)式に代入し、純 Ar ガスによる脱窒速度を計算した。その結果をFig. 5の破線で示す。実験結果より計算値の脱窒速度が少し大きい。 k_m は本実験の N_2 ガス吸収速度の測定から得られた値であり、信頼度が大きいので一定とし、 k_g を変えて実験結果と最もよく一致する α を求めてみた。Fig.

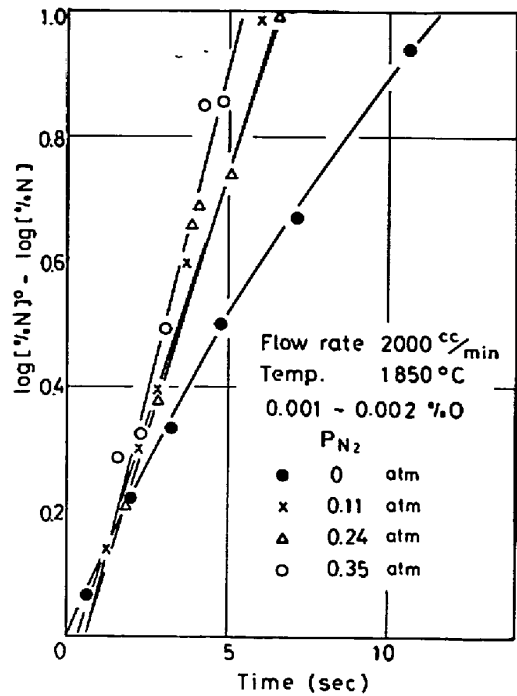


Fig. 9. Effect of nitrogen partial pressure on relation between time and $\log \%N^0 - \log \%N$.

5の●印に沿った実線は、 $k_m = 0.045 \text{ cm/sec}$ 、 $k_g = 8.2 \text{ cm/sec}$ 、 $\alpha = 0.0050\%$ を用いて、(13)式に従って計算したものである。このことから、本実験条件での脱窒反応は(8)式を満足する混合律速で進行していることが明らかになった。しかしながら、得られた k_g は計算値よりやや小さい。そこで k_g を RANZ and MARSHAL が導出した式から計算してみると 12 cm/sec が求まる。これらの計算値は低温における固体球の蒸発速度から求められた式を高温の溶鉄球に外挿したものであり、その値は各式によつて幅がある。しかし、本実験結果から求められた k_g はそれよりも小さい値であり、この点に関しては今後検討する余地がある。

不活性ガス- N_2 混合ガスによる脱窒反応は、 N_2 -不活性ガス混合ガス吸収反応と同様、(8)式を適応しなければならない。ガス側境膜の物質移動係数は、純 Ar ガスによる脱窒反応の解析によつて得られた値を用いることができる。Fig. 5の各窒素分圧の測定値に沿つた実線は、上述の k_m 、 k_g 、 α を用いて(12)式に従って計算したものである。(8)式の反応速度と溶鉄内窒素濃度の関係は、 n_s^0 が増加すると直線性を増してくる。したがつて、混合ガスによる脱窒速度は、みかけ上1次式で示すことができるようになる。Fig. 5で示した実験結果を(9)式に従って計算し Fig. 9を得た。 $P_{N_2} = 0 \text{ atm}$ の場合は直線性がないが、その他の各分圧の場合は1次式で示すことができる。混合ガスによる吸収反応も同じ傾向

がある。Fig. 4 の破線は前述のように1次式に従ってプロットしたものであるが、(12)式が1次式とあまり変わらないことがわかる。

ところで、Ar ガス流速の反応速度に及ぼす影響は、2000 cc/min と 440 cc/min で脱窒反応を行なわせた場合、明確にあらわれなかつた。このことは、脱窒反応が混合律速であることに起因すると思われる。DISTIN ら、STEINBERGER らの導出した式より、1850°C, Ar ガス流速 500 cc/min の場合について計算すると、 $k_g = 14 \text{ cm/sec}$ が得られる。2000 cc/min の場合、 $k_g = 17 \text{ cm/sec}$ と算出されたが、実測値では 8.2 cm/sec が得られたので、 14 cm/sec は 6.8 cm/sec に相当すると思われる。これらの値を (13)式に代入し、1780°Cにおけるそれぞれの流速について溶鉄内窒素濃度の時間変化を計算した。Fig. 3 の実線は 2000 cc/min, 破線は 500 cc/min における計算値である。 k_g の変化が全体の反応速度に及ぼす影響は、この程度の流速の差ではあまり大きくあらわれない。したがって、Ar ガス流速の反応速度に及ぼす影響を調べる実験を行ない、ある流速以上で反応速度がガス流速に依存しなくなつたからといって、ガス側境界膜の抵抗が消失したことにはならない。

SIEVERTS 法による脱窒速度の測定は減圧された窒素雰囲気内で行なわれる。したがって、純 N_2 ガス吸収反応と同じくガス側に N_2 ガス分圧の差を生じない。そこで反応速度は(1)'式で示される。PEHLKE ら⁴⁾は SIEVERTS 法で溶鉄の N_2 ガス吸収および脱窒速度を測定し、同一条件下では両反応が同じ速度定数の1次式で表わされることを報告している。

SIEVERTS 法による脱窒反応の N_2 ガス分圧を非常に減少させると真空脱窒になる。界面の N_2 ガス分圧が減少してくると溶鉄表面からの窒素の蒸発速度を考慮する必要がある。著者らの1人は溶鉄中の合金元素の蒸発速度を測定し、その機構を考察している¹⁴⁾。それによれば窒素の蒸発速度は気体分子運動論から次式で示される。

$$-\dot{n}_{N_2}(\text{vapor}) = \frac{3.18 \times 10^6 r}{\sqrt{2\pi RT M_{N_2}}} P_{N_2}^s \dots \dots \dots (16)$$

ここで、 r : 凝縮係数 M_{N_2} : N_2 ガス分子量である。(1), (4), (16)式から界面濃度を求め速度式を計算すると、(8)式において $n_N^s = 0$ とした場合と全く同じ関係が得られる。ただし、 α の代わりに

$$\alpha' = \frac{k_m \sqrt{2\pi RT M_{N_2}} K_N^s}{2 \times 3.18 \times 10^6 r f^{1/2}}$$

となる。1850°Cにおける α' を求めると ($r = 1$ とし、 $\alpha' = 6.6 \times 10^{-7} \%$ が得られ、非常に小さい値となるので速度式は(1)'より

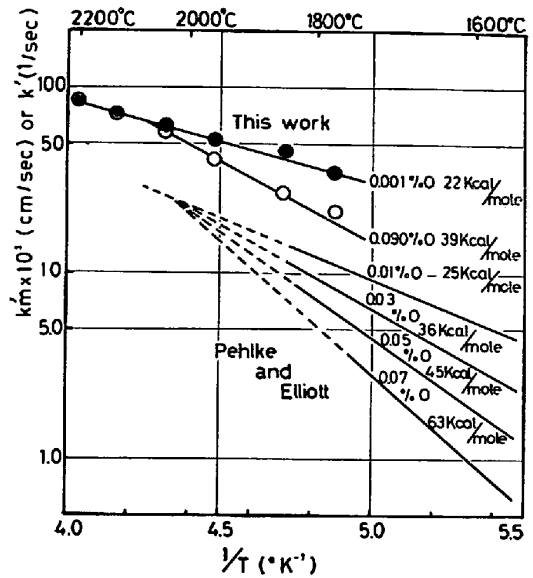


Fig. 10. Effect of oxygen on the observed apparent reaction rate constant.

$$-\dot{n}_N = k_m n_N$$

で示することができる。このように、SIEVERTS 法による脱窒反応および真空脱窒では溶鉄側境界膜内の物質移動が律速段階となる。

以上のように種々の実験条件で測定した溶鉄の N_2 ガス吸収および脱窒速度は(8)式によつて解析することができる。

森、佐野、川合¹⁶⁾は純 Ar ガス吹き付け法で溶鉄の脱窒速度を測定している。それによると、溶鉄自由表面積の変化によつて見かけの速度定数が変化することから、ガス側に物質移動抵抗が存在していることに留意し、ガス側の物質移動は定常拡散であり、溶鉄側のそれは非定常拡散であるとして速度式を導出している。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \bar{K} a \left\{ [\%N] - \left(-h + \frac{\sqrt{h^2 + 4h[\%N]}}{2} \right) \right\}$$

$$h = \bar{K} K_N^s RT \frac{\rho^2}{10^4} \frac{1}{2k_g}$$

ここで、 a は溶鉄比表面積である。これらの式を(8)式と比較すると、界面物質移動抵抗および溶鉄内の非定常拡散抵抗から得られる \bar{K} が境界膜説から得られる k_m に相当し、 h は α と同等である。したがって、溶鉄側の物質移動を異なつたモデルで解析しても、速度式は(8)式であらわすことができる。

4.4 反応速度に及ぼす第3元素の影響

溶鉄内に溶解した酸素によつて反応速度は著しく遅くなる。Fig. 6 で示した実験結果を(9)式にしたがつて計

算した結果, Fig. 7 と同じようなよい直線関係が得られた. 純 N_2 ガス吸収反応は酸素濃度と無関係に 1 次式で示すことができる. Fig. 7 の直線の傾きは(9)式で示されるように $F'k_m/2.30V$ である. 有効界面積 F' の代わりに全界面積 F を用いたみかけの物質移動係数 k_m' を求め, 温度の逆数に対しプロットし Fig. 10 に示す. k_m' は温度の上昇とともに増加するが, 溶解酸素濃度が増すとその変化の割合が大きくなった. みかけの活性化エネルギーを求めると 0.001~0.002% の酸素を含んだ溶鉄の場合で 22 kcal/mol, 0.085~0.090% の酸素を含んだ溶鉄の場合で 39 kcal/mol が得られた. しかし, 2つの直線は約 2100°C で交わり, それ以上の温度では高酸素含有鉄側の直線が純鉄側の直線に重なり, 溶解酸素の影響が消失することが明らかになった. PEHLKE ら⁴⁾ が SIEVERTS 法を用いて, 溶鉄の N_2 ガス吸収および脱窒速度を測定し, 種々の酸素濃度に対し, 1 次式で解析して得た k' [1/sec] も Fig. 10 に示した. 彼らの得た結果もみかけの活性化エネルギーは溶解酸素濃度とともに大きくなり, k' を高温側へ延長するとすべての溶解酸素濃度に対して約 2100°C で交差した.

溶鉄- N_2 ガス間の反応速度が酸素のような界面活性元素によつて著しく影響を受けるのは, 全体の反応速度がガス相と溶鉄相間の反応物質の濃度差とともに反応界面の有効界面積にも依存するためであると考えられる. つまり, 溶鉄内の酸素は界面活性であるので, 界面に吸着し一定の界面を占有する. そこで実際に窒素が反応して通過できる界面は酸素に占有されていない界面ということになる. 酸素の界面占有率を θ ($0 \leq \theta \leq 1$) で示すと, 有効界面積 F' は次式で表わされる.

$$F' = F(1 - \theta) \dots\dots\dots (17)$$

ところで, 溶解酸素濃度が増加すると溶鉄の表面張力は減少することが報告されており¹⁶⁾¹⁷⁾, このことは GIBBS の等温吸着式によれば界面占有率が増加することを表わす. また, Langmuir 型の吸着を考えると, θ は溶解酸素濃度と次式の関係で示される.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k_a [\%O] \dots\dots\dots (18)$$

k_a は吸着平衡定数である. (18) 式からも明らかなように, 溶解酸素濃度が増せば占有率は増加し有効界面積が減少する. したがつて全体の反応速度は遅くなる. 表面張力の温度依存性に関しては Cu-O 系, Cu-S 系あるいは Fe-C(sat)-S 系について門間ら¹⁸⁾ の報告がある. それによると界面活性元素が含まれると表面張力は減少するが, 温度が上昇するとその減少率は小さくなる. 一方, 界面活性元素を含まない純鉄¹⁹⁾ あるいは純銅の表面張

力は温度が上昇すると減少する. したがつて高温になる程表面張力の界面活性元素による影響が少なくなる. つまり, 溶鉄の温度が上昇すると, ある温度以上では界面活性元素の影響が消失することを意味する.

みかけの活性化エネルギー E は

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{d \ln k'_m}{dT} \dots\dots\dots (19)$$

で示され, k'_m は(17)式より

$$k'_m = (1 - \theta)k_m \dots\dots\dots (20)$$

である. (20)式の両辺の対数を取り(18)式を代入すると

$$\ln k'_m = \ln k_m - \ln(1 + k_a [\%O]) \dots\dots\dots (21)$$

が得られる. (21)式は

$$k_a [\%O] \ll 1 \text{ の時 } \quad \ln k'_m = \ln k_m$$

$$k_a [\%O] \gg 1 \text{ の時 } \quad \ln k'_m = \ln k_m - \ln k_a [\%O]$$

で表わすことができる. 温度が上昇すると酸素の界面占有率が減少することから, $d \ln k_a / dT < 0$ である. したがつて, 測定されたみかけの活性化エネルギーは窒素自身の拡散のため活性化エネルギー E_N と酸素の吸着のみかけ活性化エネルギー E_{ads} の和

$$E = E_N + E_{ads} \dots\dots\dots (21)$$

で表わすことができ, 溶解酸素濃度が増すとみかけの活性化エネルギーも増加する. 酸素を含まない純鉄の N_2 ガス吸収反応の場合, みかけの活性化エネルギーは溶鉄中の窒素の拡散の活性化エネルギーであり, 井上, 小島ら²⁰⁾ の測定によればそれは 17 kcal/mol 程度が報告されている. この値は本実験結果の 22 kcal/mol に近い値である. 長ら²⁴⁾ は, 酸素などの表面活性元素の界面における挙動を毒作用と考えている. そして, KINGERY ら¹⁷⁾, KOZAKEVITCH ら¹⁶⁾ の Fe-O 系あるいは Fe-S 系の表面張力測定結果から, 毒作用に及ぼす表面活性元素の濃度および温度の影響を計算している. それによると, 毒作用のエネルギーとして 0.09% の酸素を含んだ溶鉄で 6~9 kcal/mol が得られる. そして, 酸素濃度の減少および温度の上昇ともない毒作用が小さくなると述べている. 酸素の吸着によつて増加したみかけの活性化エネルギーは本実験結果では 17 kcal/mol であり, 長らの計算値はこれに近い値を示している. また, PEHLKE らの測定結果と本実験結果を比較して, 高酸素含有鉄の場合, みかけの活性化エネルギーが少し低い. これは, PEHLKE らの測定が坩堝を用いて行なわれているため, 測定中に酸素濃度が増したためであることが考えられる. あるいは, 長らの報告によれば, 同じ酸素濃度でも高温になる程吸着のみかけの活性化エネルギーが小さくなることも考えられる.

酸素のような界面活性元素は有効界面積を減少するこ

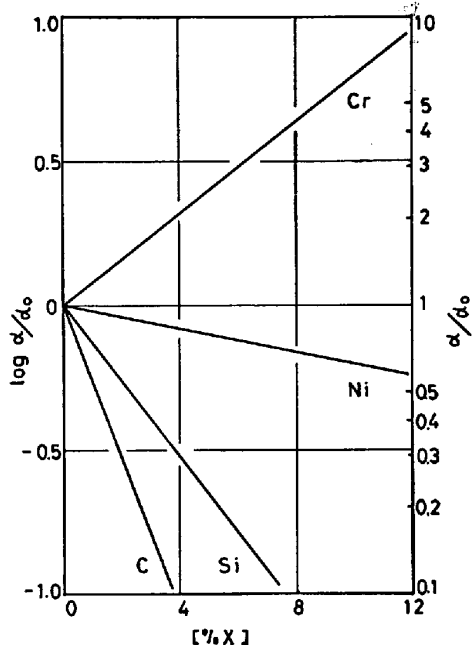


Fig. 11. Effect of alloying elements on the ratio of the mass transfer resistance in gas and metal boundary layers at 1600°C.

とで説明できた。したがって、脱酸元素である炭素あるいは珪素の少量添加による反応速度の上昇は有効界面積を増加させるためである。炭素、珪素の多量添加、その他合金元素のクロム、ニッケルなどに関しては、純 N₂ ガス吸収反応³⁾ および Sieverts 法で測定した脱窒反応⁴⁾²¹⁾ ではみかけの速度定数に影響を及ぼさない。他方、純 Ar ガスで脱窒速度を測定し2次式で解析した場合⁵⁾⁶⁾、その影響があらわれることが報告されている。これらのことを得られた速度式から考察する。純 N₂ ガス吸収反応のように速度式が (1)' で示される場合、濃度差は (n_N - n_N^{*}) であり (5) 式を用いれば (n_N - k_N√P_{N₂} / f') と書き直すことができる。したがって合金元素の影響はみかけの速度定数にあらわれない。他方、純 Ar ガスによる脱窒反応でガス側の物質移動が律速となる場合の速度式は (6)' 式を n_N^{*} = 0 としたものである。そこで、みかけの速度定数は (f' / K_N)² を含むので合金元素によつて変化する。

萬谷ら⁵⁾ は純 Ar ガスによる脱窒反応が2次式で示されることから反応速度を化学反応律速で解析し、第3元素の影響を溶鉄中窒素の活量の変化で説明している。それによると炭素、珪素を多量添加した場合ある濃度以上でみかけの速度定数が一定値をとることに對し、反応の律速段階が化学反応律速から溶鉄内の物質移動律速へ変化すると述べている。このことを (8) 式で検討する。(7)' 式の対数をとれば、次式で示すことができる。

$$\log \frac{\alpha}{\alpha_0} = -2 e_N^x [\%X]$$

α₀ は f = 1 の時の値である。相互作用助係数を引用して²²⁾ α/α₀ と第3元素の関係を求めて Fig. 11 に示す。合金元素によつて α は著しい影響を受ける。前述のように α が大きくなれば (8) 式は2次式に近づき、逆に α が小さくなれば1次式に近づく。したがって、炭素、珪素のような α を小さくする元素が多量に含まれると、2次式で解析できた反応速度がもはや2次式では解析できなくなる。1次式で解析した場合、(1) 式より n_N^{*} = 0 の時、合金元素は反応速度に影響を及ぼさないことから、添加量の増加とともに反応速度は一定の値に近づく。

4.5 坩堝溶解法への応用

坩堝溶解法で行なつた純 N₂ ガス吸収反応の測定結果が1次式で、純 Ar ガスによる脱窒反応が2次式で示されることから、それぞれに異なつた律速段階を仮定し、反応機構の解析が行なわれてきた。そこで、坩堝溶解法で行なわれた測定結果を引用し、(8) 式から吸収-脱窒反応の非対称性を検討する。

マグネシア坩堝内で誘導攪拌された溶鉄に、純 Ar ガスを吹き付けて脱窒速度を測定した例として、萬谷ら⁵⁾ の 1600°C、0.009% Q の場合の測定結果を引用する。それを Fig. 12 に示す。長、井上³⁾ は、マグネシア坩堝を用いて純 N₂ ガス吸収速度を測定し、1600°C、0.005% Q の場合、溶鉄側のみかけの物質移動係数として

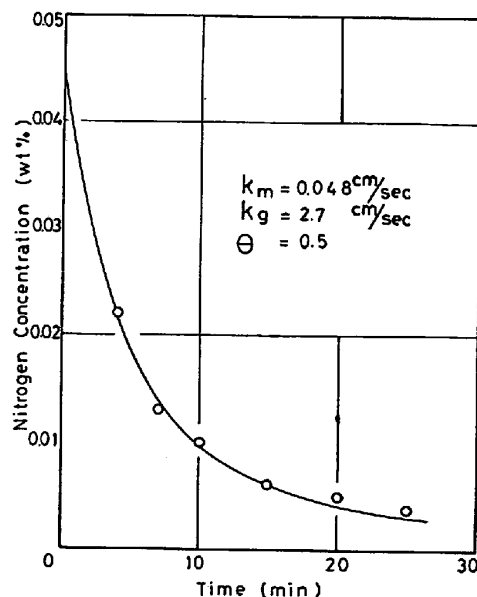


Fig. 12. Comparison of nitrogen desorption at 1600°C from liquid iron containing 0.009% Q in the crucible between the calculation from eq. (8) and the experimental results of BANYA et al. 5).

0.034 cm/sec を得ている。高周波共振機の特性的違いから、溶鉄内の攪拌状態は異なると思われるが、一例としてこの値を用いる。そして、Fig. 12 の測定値とよく一致する α を計算し、 $\alpha=0.015\%$ を得た。SWISHER ら²³⁾ が求めた θ と %O の関係から、0.005% O で $\theta=0.3$ 、0.009% O では $\theta=0.5$ 前後になるので、 α から k_g を計算すると 2.7 cm/sec が得られた。Fig. 12 の実線は、これらの値を用いて(13)式から計算したものである。得られた k_g は浮揚溶解法の測定結果に比べて小さく、ガス側の物質移動抵抗が増加している。

溶鉄内濃度と界面濃度の関係を、得られた k_m , k_g , α を用いて、(7)式から計算すると、純 Ar ガスによる脱窒反応 (%N^e=0) の場合、例えば溶鉄内濃度が 0.030 %N の時、界面濃度は 0.015 %N となる。界面濃度は最終濃度と内部濃度の中間の値を示す。N₂-Ar 混合ガス吸収反応 (例えば %N^e=0.040 %N) の場合は、溶鉄内が 0.002 %N の時、界面濃度は 0.034 %N となる。界面濃度は反応初期にすでに最終濃度に近づき、みかけ上 1 次式で示すことができる。最終濃度を増すことにより反応速度が 1 次式に近づく傾向は、Fig. 4 および Fig. 9 でみられた。

吸収反応と脱窒反応の非対称性は、実験条件の違いによる界面濃度の変化から生ずるとして、物質移動律速で説明することができる。

5. 結 言

溶鉄-ガス間反応が異相間物質移動律速で進行することを明らかにするため、ガス構成元素が 1 元素から成る N₂ ガスを用いて溶鉄の N₂ ガス吸収および脱窒速度を浮揚溶解法で測定した。さらに界面活性元素である酸素の反応速度に及ぼす影響を調べた。その結果、次の知見を得た。

(1) 溶鉄-N₂ ガス間の反応速度はすべて次式で表わすことができる。

$$-n_N = k_m \left(n_N - \sqrt{\alpha n_N + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 + (n_N^e)^2} + \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$\alpha = \frac{k_m R T K_N^2}{2 k_g f'^2}$$

α は両境膜の物質移動抵抗の比であり実験条件で決まる。

(2) 純 N₂ ガス吹き付け法による吸収、Sieverts 法による吸収・脱窒などガス側境膜が存在しない場合、反応速度は 1 次式で示され溶鉄側境膜内の物質移動律速になる。

(3) 純 Ar ガス吹き付け法による脱窒、Ar-N₂ 混合

ガス吹き付け法による吸収・脱窒など溶鉄側-ガス側の両境膜が存在する場合、反応速度は 1 次と 2 次の間で示され、両境膜内の物質移動が混合律速になる。

(4) 純 N₂ ガス吸収反応のみかけの活性化エネルギーは 0.001~0.002 % の酸素を含んだ溶鉄の場合で 22 kcal/mol、0.085~0.090 % の酸素を含んだ溶鉄の場合で 39 kcal/mol であった。界面活性元素は有効界面積を減少させ、界面への吸着エネルギーによりみかけ上活性化エネルギーが増加する。しかし、溶解酸素の反応速度に及ぼす影響は、2100°C 以上で消失した。

(5) 界面活性元素以外の合金元素で活量を低下させる元素は α を大きくし、活量を増大させる元素は α を小さくする。そこで合金元素の添加により速度式は 1 次式と 2 次式の間を変化する。

文 献

- 1) 伊藤, 天野, 坂尾: 鉄と鋼, 61 (1975), p.312
- 2) 天野, 伊藤, 坂尾: 鉄と鋼, 62 (1976), p.344
- 3) 長, 井上: 鉄と鋼, 53 (1967), p.1393
- 4) R. D. PEHLKE and J. E. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p.844
- 5) 萬谷, 篠原, 戸崎, 不破: 鉄と鋼, 60 (1974), p.1443
- 6) 成田, 小山, 牧野, 岡村: 鉄と鋼, 57 (1971), p.2207
- 7) 姉崎, 清水, 盛: 鉄と鋼, 57 (1971), p.1109
- 8) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p.877
- 9) 佐野, 森, 松島, 鈴木: 鉄と鋼, 58 (1972), p.254
- 10) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p.593
- 11) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p.583
- 12) P. A. DISTIN, G. D. HALLET, and F. D. RICHARDSON: JISI, 206 (1968), p.821
- 13) R. L. STEINBERGER and R. E. TREYBAL: A. J. Ch. E. J., 6 (1960), p.227
- 14) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p.3
- 15) 森, 佐野, 川合: 鉄と鋼, 53 (1967), S.329
- 16) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém. Sci. Rev. Mét., 58 (1961), p.517
- 17) F. A. HALDEN and W. D. KINGRY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p.557
- 18) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 24 (1960), p.374, 377, 611
- 19) B. C. ALLEN and W. D. KINGRY: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p.30
- 20) 井上, 小島, 長, 上川, 山口: 鉄と鋼, 58 (1973), p.205
- 21) K. DAVID and J. A. SCHMITZ: Metal Science, 8 (1974), p.298
- 22) G. K. SIGWORTH and T. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p.298
- 23) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p.602
- 24) T. CHOH and M. INOUE: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p.657