669.046.517:669.786:541.127.1 溶鉄の脱窒反応速度*

鈴木 鼎**・森 一美***・伊藤洋平****

Kinetics of Nitrogen Removal from Liquid Iron

Kanae SUZUKI, Kazumi MORI and Yohei ITO

Synopsis:

The rate of nitrogen removal from liquid iron containing oxygen has been studied by blowing Ar gas onto the inductively stirred liquid iron at 1600°C.

At constant oxygen content, the rate of nitrogen removal is proportional to the second power of the concentration of nitrogen in liquid iron. The rate is retarded markedly with increasing oxygen content. The rate constant k (cm/wt%. sec) is inversely proportional to the concentration of oxygen contents ($[\%O] > 0.01\%$), but at lower contents of oxygen the rate constant tends to approach a constant value.

It is shown that the removal of nitrogen is controlled by the chemical reaction rate. The results are interpreted in terms of chemisorption, and the rate-controlling step is believed to be either a reaction between adsorbed atoms of nitrogen or desorption of nitrogen molecule from the surface.

(Received apr. 2, 1969)

1. 緒 言

最近鋼中の窒素については、鋼の機械的性質にいちじるしい影響をおよぼす元素として大きな関心もたれている。鋼中窒素の挙動については、まず溶解度測定を中心とする平衡論的研究において多くの成果が得られている。一方速度論的研究においては窒素吸収速度の研究が1950年代より基礎的にとりあげられ、L. von BOGDANDY¹⁾、W. A. FISCHER²⁾、H. SCHENCK³⁾、R. D. PEHLKE⁴⁾らによる研究が相ついで発表され、さらに長、井上⁵⁾による詳細な研究が行なわれ、表面活性元素である鉄中の酸素、イオウは窒素吸収速度をいちじるしくおそくすることが明らかにされている。これに対して、脱窒反応については研究がおくれている。PEHLKE⁴⁾は前記の窒素吸収実験とあわせて、Sieverts装置により、純窒素雰囲気中の圧力を変化させて脱窒速度を測定している。それによればNについて1次の速度式が適用され、酸素、イオウが吸収の場合と同様に脱窒速度を下げることをみだされた。一方不破⁶⁾は溶鉄にArガスを吹きつけ脱窒速度を測定し、2次反応の式が適用できることをみだしている。これに対して実際操業の面においても、LD転炉における窒素の挙動が検討されている⁷⁾。

このように脱窒についても研究が次第に行なわれてきているが律速段階、反応機構など詳細についてはほとんど明らかにされていない。本研究は全体の反応速度に影響

する因子をなるべく少なくし、また前記PEHLKE⁴⁾とは異なつた方法をとることによる現象の相違を知るため、Arガス吹きつけによる溶鉄脱窒反応の速度論的研究を行なつた。とくに脱窒反応速度に対する酸素の影響、すなわち反応速度定数を定量化し、さらに脱窒機構について考察を行なつた。

なお著者らの研究とほぼ期を同じくして盛ら¹⁰⁾により溶鉄脱窒の研究が行なわれており、これらの研究との比較も行なつた。

2. 実験装置および方法

装置は反応炉およびガス精製装置よりなる。Fig. 1に反応炉の概略を示した。反応管は不透明石英管およびアルミナ管の二重構造とし、その内側に内径40 mm、高さ100 mmのマグネシア製試料溶解用つぼとそれをうけるアルミナ製保護用つぼをセットした。実験に使用したAr、N₂、H₂ガスはおのおの十分精製し、毛管流量計をへて反応炉に導いた。

15kW、20kCの高周波誘導電気炉を用い、電解鉄400gを溶解用つぼに装入し、Ar雰囲気中で溶解する。溶鉄中酸素濃度を調節するために、低酸素の場合には

* 昭和43年9月、44年3月本会講演大会にて発表

昭和44年4月2日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博

**** 大同製鋼(株)

Fig. 1. Experimental apparatus.

Ar-H₂ 混合ガスで脱酸し、また高酸素の場合にはFe₂O₃を添加する。その後 N₂ ガスにきりかえ窒素を吸収させた後、再び Ar にきりかえ、初期窒素濃度を0.02~0.025%まで低下させ速度実験を開始する。所定時間ごとに内径 2~3mm の石英管で約 8g の試料を採取し、水中急冷して分析に供した。窒素分析は水蒸気蒸留法、酸素分析は真空溶融法により行なつた。測温は標準熱電対で補正した光高温計により行なつた。実験は一部を除いて1600°C で行なつた。

3. 実験結果

3.1 実験条件の検討

1) Fig. 2 に脱窒曲線の一例を示した。Fig. 2 はるっぽ中心にセットされた内径 4.5 mm のガス導入管より、種々の流量およびガス導入管高さで Ar ガスを吹きつけた場合の結果である。この結果より $1/[\%N]$ をとり時間に対してプロットすると Fig. 3 に示したように直線関係を得る。これから脱窒反応は不破ら⁷⁾が示したようにつぎの2次反応の速度式で表わされることがわかる。

$$-d[\%N]/dt = (A/V)k[\%N]^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$1/[\%N] - 1/[\%N]_0 = (A/V)kt \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $[\%N]_0$, $[\%N]$: 時間 $t=0$ および t における溶鉄中窒素濃度 (%)

A : ガス-溶鉄自由表面積 (cm²)

V : 溶鉄の体積 (cm³)

k : 速度定数 (cm/%・sec)

t : 時間 (sec)

Fig. 2. Change of nitrogen concentration with time.

Fig. 3. Relation between $1/[\%N]$ and time.

2) さて本系のようなガス-溶鉄間不均一反応系においては、反応はいくつかの過程にわたって行なわれ、このうちどれが律速段階になるのか十分に考慮しておく必要がある。本系の場合つぎの3つの素過程に分けることができる。

① Nのガス-溶鉄界面への移動過程

- ② ガス-溶鉄界面における反応, $2N=N_2(g)$
 ③ ガス-溶鉄界面からガス相内部への $N_2(g)$ の移動過程

このうち①, ②は溶鉄側に関するものであり, 本研究の溶解条件においてはこれを分離するような実験を行なうことはできない。したがって問題は③のガス側の抵抗であり, この点につき以下に述べる種々の実験を行なった。

3) Fig. 3 において, ガス導入管 (内径 4.5 mm) の高さ 30 mm, O 濃度 0.025% と一定の場合, Ar ガス流量 1700cc/min のほうが 1100cc/min の場合より直線の勾配, すなわちみかけの速度定数が大きいことがわかる。この場合, ガス吹きつけにより界面が乱れるということは観察されなかつたので, Ar ガスの吹きつけ方によつてガス側に何らかの変化が起こつたためと考えられる。すなわち, ガスの吹きつけ方によつて変化しうるものがガス側に存在するということであつて, これがガス側における抵抗とみなすことができる。この点についてさらに検討した結果を Fig. 4 に示した。 O を 0.025% と一定にし, ガス導入管高さを 10, 35, 65 mm と変化させた場合, みかけの速度定数

$$k(A/V) = (-d[\%N]/dt) (1/[\%N]^2)$$

におよぼす Ar ガス流量の影響を示したものである。ガス導入管の高さが低いほど, また Ar ガス流量が増加するほどみかけの速度定数は増大し, ガス側の抵抗は単に Ar ガス流量や, ガス導入管の高さを変化させただけでは除去することが困難であることがわかつた。

4) そこで Ar ガス吹きつけ条件の代わりにガス-溶

Fig. 4. Effect of Ar gas flow rate on the apparent rate constant.

鉄自由表面積 A を変化させることを考えた。すなわちつづよりわずかに小さい外径を有する厚さ 5 mm のマグシヤ円板の中心に同心円の孔をあけたリングを溶鉄上に浮かせて, 孔の直径を変化させることによつてガス-溶鉄自由表面積を変化させた。まず Fig. 5 は O 濃度 0.017~0.019%, 溶鉄自由表面積 $3.63 \sim 3.85 \text{ cm}^2$ とほぼ一定にし, ガス導入管高さを 15 mm としたときの Ar ガス流量の影響を示したものである。同図において, Ar ガス流量の増加とともにみかけの速度定数は増大するが, 900cc/min 以上ではほぼ一定値をとるようになる。すなわちこのような条件の下では 900cc/min 以上で初めてガス側の移動抵抗が無視されるものと考えられた。

つぎに Fig. 6 は Ar ガス流量 1100cc/min, ガス導入管高さ 15 mm においてガス-溶鉄自由表面積を変化さ

Fig. 5. Effect of Ar gas flow rate on the apparent rate constant.

Fig. 6. Relation between apparent rate constant and free surface area of liquid iron.

せた場合のみかけの速度定数の変化を示したものである。同図によると、界面積の大きいところでは、自由表面積が小さくなっていった場合のみかけの速度定数の減少は小さいが、自由表面積が $3\sim 4\text{cm}^2$ 以下になるとみかけの速度定数は自由表面積に比例して減少するようになる。この結果から一応界面積の大きいところではガス側の移動抵抗がかなり存在するが、自由表面積が小さいところではこの移動抵抗は無視できる状態になっていると考えられる。なお Fig. 6 にはガス導入管を 1300°C に予熱した場合の結果も示した。図でわかるように、Ar ガス予熱の影響はないものと思われる。

5) 以上のようにしてマグネシアリングを使用してみかけ上はガス側の移動抵抗がない状態が得られたが、ここで問題になるのはリングの使用により溶鉄表面の状態に何らかの変化が現れるのではないかという疑問である。その点をガス側の影響がない純窒素ガスからの吸収速度の測定により検討してみた。400 g の電解鉄を脱窒実験の場合と全く同様な方法で溶解し、O 濃度を 0.02 %前後に調節し、ガス導入管高さを 15 mm にして、1400cc/min の窒素ガスをるつぽ中心にセットされた内径 4.5 mm のガス導入管を通して吹きつけた。実験はリングを使用しない場合 (自由表面積: 12.5cm^2) と内径 16 mm のリングを使用した場合 (自由表面積: 2.03cm^2) の2種類につき 1600°C で行なった。その結果を Fig. 7 に示したが、窒素の吸収は従来知られているようにつぎの (3), (4) の速度式で表わされる。

$$d[\%N]/dt = (A/V)k'([\%N]_s - [\%N]) \quad \cdots (3)$$

Fig. 7. Relation between $\ln \frac{[\%N]_s - [\%N]_0}{[\%N]_s - [\%N]}$ and $(A/V)t$.

$$\ln \frac{([\%N]_s - [\%N]_0)}{([\%N]_s - [\%N])}$$

$$= (A/V)k't \quad \cdots (4)$$

ただし、 $[\%N]_s$: 気相と平衡する溶鉄中窒素濃度
 $[\%N]_0, [\%N]$: 時間 $t=0$ および t における溶鉄中窒素濃度

k' : みかけの物質移動係数 (cm/sec)

これより物質移動係数を求めると、リングを使用しない場合には $1.3 \times 10^{-2}\text{cm/sec}$ (0.019% O) であるのに対して、リングを使用した場合には $8.1 \times 10^{-2}\text{cm/sec}$ (0.025% O), および $7.3 \times 10^{-2}\text{cm/sec}$ (0.022% O) となる。これを従来の窒素吸収に関する結果と比較してみると、PEHLKE ら⁴⁾の Sieverts 装置による窒素吸収速度の測定から、 1600°C における物質移動係数を計算してみると、0.009% O で $2.3 \sim 3.5 \times 10^{-2}$, 0.074% O で $3.5 \sim 5.7 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$ となる。一方、長, 井上⁵⁾の結果より物質移動係数を計算すると、0.008% O で 2.8×10^{-2} , 0.074% O で $5.1 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$ となる。これらの値を 0.02% O に内挿してみると、 $1.2 \sim 1.9 \times 10^{-2}\text{cm/sec}$ となる。本研究のリングを使用しない場合の値 $1.3 \times 10^{-2}\text{cm/sec}$ もこの範囲にある。一方リングを使用した場合にはこれらの値の 5~7 倍も大きくなっている。これらの結果から、リングを使用すると溶鉄表面に何らかの変化があり、リング使用は本研究の目的に不適当と考えられたので以後リングを使用することをやめた。

3.2 本実験結果

1) 以上のようにして内径 4.5 mm のガス導入管ではガス側の抵抗を除くことがきわめて困難であつたのでつぎに導入管の内径を 10 mm と太くした。Fig. 8 は 0.0085% O においてガス導入管高さを 10 mm と 5 mm にした場合の速度定数 k におよぼす Ar ガス流量の影響

Fig. 8. Effect of Ar gas flow rate on the rate constant of nitrogen removal.

 Fig. 9. Relation between $1/[\%N]$ and time(t).

 Fig. 10. Relation between $1/[\%N]$ and time(t).

を示したものである。Fig. 5と同様に Ar ガス流量の増加とともに速度定数は増大するが、1400cc/min 以上ではほぼ一定値となる。またこの一定値はガス導入管の高さに依存しないこともわかった。この結果より内径10mmのガス導入管を用い高さ 10mm, Ar ガス流量 1500cc/minとすれば、ガス側の抵抗は無視できるものと考えられ以下この Ar ガス吹きつけ条件を選んで本実験とした。

2) Fig. 9, 10 は溶鉄中酸素濃度を種々変化した場合の $1/[\%N]$ と t の代表的な関係である。酸素濃度がかなり低い場合にも直線関係が成立し、2次反応の速

 Fig. 11. Variation of the rate constant of nitrogen removal with $[\%O]$.

 Fig. 12. Relation between $1/[\%N]$ and time at various temperatures.

度式が適用できることがわかる。これより(1), (2)式にある速度定数 k (cm/%.sec) を求め、酸素濃度との関係で示すと Fig. 11 となる。約 0.01% $[\%O]$ 以上で速度定数は酸素濃度にほぼ逆比例して減少するが、0.01% $[\%O]$ 以下では速度定数の変化はゆるやかになり一定値に近

Fig. 13. Effect of temperature on the rate constant of nitrogen removal.

づく傾向を示す。Fig. 11には同時に本研究とほぼ同様の手法を用いた不破ら¹⁰⁾の結果、および最近測定された半浮揚溶解による盛ら¹⁰⁾の結果も示したが、速度定数の絶対値としてかなり一致した値が得られていることが注目される。

つぎに酸素濃度を 0.004~0.006% とほぼ一定にたもち、1550~1690°C の温度範囲で実験を行なった。Fig. 12 は各温度における $1/[\%N]$ と t の関係を示したものである。これより速度定数 k を求め $1/T$ に対して示したのが Fig. 13 である。 k と $1/T$ の間に直線関係が成立するものとして

$$k = 3.52 \times 10^3 \exp(-31900/RT) \\ (0.004 \sim 0.006\% \text{ O})$$

が求められる。すなわち活性化エネルギーとして約 32 kcal/mol を得る。この値は盛ら¹⁰⁾の 0.005% O における値 36 kcal/mol とほぼ一致する。

4. 考 察

4.1 界面反応速度と溶鉄側物質移動抵抗の検討

以上のようにして本実験は脱窒過程の3つの素過程のうち、第3のガス-溶鉄界面からガス相中への $N_2(g)$ の移動過程の抵抗を無視しうる条件で行なわれた。したがってここでは他の2つの素過程について検討する。

ガス側の移動抵抗を無視しうる条件のもとにおいて、 N のガス-溶鉄界面への移動速度を $\dot{n}_1$ (mol/sec)、ガス-溶鉄界面における反応速度を $\dot{n}_2$ (mol/sec) とすれば、これらは次のように表わせる。

$$\dot{n}_1 = k_L A (C_N - C_{NS}) \quad (5)$$

$$\dot{n}_2 = k_C A C_N^2 \quad (6)$$

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 \quad (7)$$

ただし、 C_N , C_{NS} : 溶鉄内部および界面における窒素濃度 (mol/cm³)

k_L : 溶鉄側の物質移動係数 (cm/sec)

k_C : 界面反応速度定数 (cm⁴/mol·sec)

(5), (6) 式を (7) 式に代入し

$$C_N^2 + (k_L/k_C) C_{NS} - (k_L/k_C) C_N = 0$$

$$\therefore C_{NS} = \left\{ - (k_L/k_C) + \sqrt{(k_L/k_C)^2 + (4k_L/k_C) C_N} \right\} / 2$$

$\sqrt{\quad}$ の中を展開し、第3項までで近似すれば

$$C_{NS} \approx \{ 2C_N - (2k_C/k_L) C_N^2 \} / 2 \quad (8)$$

(8) 式において $k_C/k_L \rightarrow 0$ とするならば、 $C_{NS} \rightarrow C_N$ となりこれから

$$\dot{n} = k_C A C_N^2 \quad (9)$$

となる。これより濃度単位の変換により (1) 式を得る。ただし、 $k \equiv k_C \rho / 100 M_N$ (ρ : 溶鉄の密度、 M_N : 窒素の原子量) である。

(9) 式の導入からみて本実験におけるように脱窒反応が2次反応の式で表わされるかぎり、 k_L は k_C に比較してきわめて大きく、溶鉄側の移動抵抗は十分小さく、無視し得ることがわかった。したがって Fig. 11 で示された速度定数は溶鉄表面における脱窒反応

$$N = 1/2 N_2(g)$$

の界面反応速度定数とみなすことができる。盛ら¹⁰⁾の測定ではガス側の抵抗が完全に除かれているかどうか多少疑問は残っているとしても、液側の攪拌条件が本実験における条件とかなり異なっているにもかかわらず、Fig. 11 に示されるように速度定数としてかなり近い値が得られたことは興味深い。このことは脱窒における表面反応律速の証拠になり、また Fig. 11 の k が普遍的な定数としての意味をもつものと考えてよい。

4.2 反応機構の検討

溶鉄の脱窒機構を考察する前に、それと密接な関連があると考えられる窒素吸収機構に関する従来の研究をみてみる。PEHLKE⁴⁾は、溶鉄中の酸素濃度が高い場合には溶鉄表面はほとんど吸着酸素でおおわれ窒素ガスは吸着酸素上には容易に吸着するが、そこから溶鉄面に移動 (jump) する過程が遅いものとして速度式を導き、oxygen barrier model を提出している。一方長、井上⁹⁾は初期の窒素吸収速度が、 $\bar{Q}$ がきわめて低いときには $\sqrt{P_{N_2}}$ に、また高いときには P_{N_2} に比例することをみだし、これについて窒素の吸収速度は、 $\bar{Q}$ が高いときには溶鉄面への窒素の吸着により律速され、また $\bar{Q}$ が低いときには N の移動律速に近づいてゆくものとしている。

一方溶鉄の脱窒反応について、PEHLKE らの研究と本研究の結果との比較からいえることは、 P_{N_2} の大きさにより反応機構が大きく影響されるということである。すなわち、PEHLKE らは $P_{N_2} \approx 0.6 \sim 1$ atm で 1 次式を提出し、また本研究のように $P_{N_2} \approx 0$ とみなせる場合には 2 次反応の速度式が当てはまる。

このように P_{N_2} の影響が大きいということは、 P_{N_2} の大きさにより溶鉄面上の窒素分子あるいは原子の吸着の状態がかなり異なるのではないかと考えられる。SCHOLTEN ら¹¹⁾は、300°C について固体鉄の窒素吸着と脱離について実験を行ない、絶対反応速度論による計算と比較している。その結果窒素による表面被覆率が大きい場合には mobile adsorption を仮定した計算結果に近い

$$N \equiv N$$

ことより、たとえば $Fe \setminus Fe$ のような形で、また被覆率が小さい場合には immobile adsorption を仮定した結果に近いことより、たとえば $Fe \equiv N$ のような形で吸着されるのではないかと推定している。

ここでもこのような表面被覆率による吸着状態の変化を考慮し、Ar ガス脱窒の結果に関連した $P_{N_2} \approx 0$ の場合の脱窒機構について考察する。なお、 $P_{N_2} \gg 0$ の場合の脱窒機構あるいは窒素吸収機構との関係については現在検討中で、機会を改めて報告する予定である。

$P_{N_2} \approx 0$ の場合には、表面が窒素により被覆される割合は小さいと考えられるから、窒素は $Fe \equiv N$ のように吸着点と強く結合した状態で存在すると考えられる。2 つの窒素原子が結合して窒素分子になる場合、1 つの窒素原子がこのように強く吸着していれば、もう 1 つの窒素原子はかなり弱く吸着したもののほうがエネルギー的に反応しやすいと考えられる。これから脱窒反応はつぎのような各素過程にわたって行なわれるものと考えられる。ただし、ここでは弱吸着の窒素原子と溶解窒素原子は区別せず N で表わす。

ここで L は吸着点、 $N-L$ は吸着点と強く結合した窒素原子を示す。また 1 つの過程が律速段階であるとき他の過程は平衡にあるとする。濃度はすべて表面濃度 Γ で表わし、溶鉄単位表面積、単位体積について考えればつぎのような 3 つの場合の速度式が与えられる。

i) N の吸着すなわち $\textcircled{1}$ 反応が律速の場合

脱窒速度はつぎのように与えられる。

$$-d[N]/dt = k_1[N]\Gamma_L - k'_1\Gamma_{N-L} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$\textcircled{2}$ 、 $\textcircled{3}$ が平衡にあることより

$$\Gamma_{N-L} = (k'_2/k_2)(\Gamma_{N_2-L}/[N]) = K_2\Gamma_{N_2-L}/[N] \\ (K_2 \equiv k'_2/k_2) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\Gamma_{N_2-L} = (k'_3/k_3)\Gamma_L \cdot P_{N_2} = K_3\Gamma_L P_{N_2} \\ (K_3 \equiv k'_3/k_3) \quad \dots\dots\dots (15)$$

(14)、(15) 式を (13) 式に代入して

$$-d[N]/dt = k_1[N]\Gamma_L - k'_1(K_2K_3\Gamma_L P_{N_2}/[N]) \\ = \Gamma_L \{k[N] - k'(P_{N_2}/[N])\} \\ (k \equiv k_1, \quad k' \equiv k'_1K_2K_3) \quad \dots\dots\dots (16)$$

ここで $\Gamma_L = \Gamma_t - \Gamma_{O-L} - \Gamma_{N-L} - \Gamma_{N_2-L}$

とおくことができ、これに (14)、(15) 式を代入し、さらに

$$\Gamma_{O-L} = \Gamma_L K_O [O]$$

とすれば

$$\Gamma_L = \Gamma_t / \{1 + K_O [O] + (K_2K_3P_{N_2}/[N]) + K_3P_{N_2}\} \\ \dots\dots\dots (17)$$

となる。ゆえに

$$-d[N]/dt = [\Gamma_t / \{1 + K_O [O] + (K_2K_3P_{N_2}/[N]) \\ + K_3P_{N_2}\}] \{k[N] - k'(P_{N_2}/[N])\} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで $P_{N_2} = 0$ とおけば、

$$-d[N]/dt = \{\Gamma_t / (1 + K_O [O])\} k[N] \quad \dots\dots\dots (19)$$

となる。

ii) N_2 への結合すなわち $\textcircled{2}$ 反応が律速の場合

脱窒速度は

$$-d[N]/dt = k_2\Gamma_{N-L}[N] - k'_2\Gamma_{N_2-L} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$\textcircled{1}$ が平衡にあることより

$$\Gamma_{N-L} = (k_1/k'_1)\Gamma_L[N] = K_1\Gamma_L[N] \\ (K_1 \equiv k_1/k'_1) \quad \dots\dots\dots (21)$$

(15)、(21) 式を (20) 式に代入すれば、

$$-d[N]/dt = k_2K_1\Gamma_L[N]^2 - k'_2K_3\Gamma_L P_{N_2} \\ = \Gamma_L \{k[N]^2 - k'P_{N_2}\} \\ (k \equiv k_2K_1, \quad k' \equiv k'_2K_3) \quad \dots\dots\dots (22)$$

i) と同様にすれば

$$\Gamma_L = \Gamma_t / (1 + K_O [O] + K_1[N] + K_3P_{N_2}) \quad \dots\dots\dots (23)$$

(23) 式を (22) 式に代入すれば (24) 式を得る。

$$-d[N]/dt = \{\Gamma_t / (1 + K_O [O] + K_1[N] + K_3P_{N_2})\} \\ \{k[N]^2 - k'P_{N_2}\} \quad \dots\dots\dots (24)$$

ここで $P_{N_2} \approx 0$ とおき、さらに $1 + K_O [O] \gg K_1[N]$

とすれば

$$-d[N]/dt = \{\Gamma_t / (1 + K_O [O])\} k[N]^2 \quad \dots\dots\dots (25)$$

iii) N_2 の脱離すなわち $\textcircled{3}$ 反応が律速の場合

i), ii) の場合とまったく同様にして、

$$-d[N]/dt = \Gamma_L \{k[N]^2 - k'P_{N_2}\} \\ (k \equiv k_3K_1/K_2, \quad k' \equiv k'_3) \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\Gamma_L = \Gamma_t / \{1 + K_O [O] + K_1[N] + (K_1/K_2)[N]^2\} \\ \dots\dots\dots (27)$$

(27) 式を (26) 式に代入して

$$-d[N]/dt = [I_1]/[1 + K_0[O] + K_1[N] + (K_1/K_2)[N]^2] (k[N]^2 - k'P_{N_2}) \dots\dots\dots (28)$$

ここで $P_{N_2} \approx 0$ とし、さらに

$$1 + K_0[O] \gg K_1[N] + (K_1/K_2)[N]^2 \text{ とすれば}$$

$$-d[N]/dt = [I_1]/(1 + K_0[O]) k[N]^2 \dots\dots\dots (29)$$

となる。

以上、i)～iii) の各場合について導かれた速度式を本実験結果と比較してみる。本実験結果によれば、脱窒速度は $[N]^2$ に比例し、速度定数は $0.01\%O$ 以上ではほぼ $1/[\%O]$ に比例する。これからみると、ii), iii) の場合の速度式(25)または(29)が本実験結果に一致している。ここで問題になるのは速度式(25), (29)の中の酸素の吸着項 $K_0[O]$ である。酸素は強い表面活性元素として知られており、吸着平衡定数 K_0 はかなり大きいと考えられる。そのため O がある程度以上存在すれば、 $K_0[O] \gg 1$ とすることができ $0.01\%O$ 以上での本実験結果とまったく一致する。しかし O が少なくなれば $K_0[O]$ に対し 1 を無視することはできなくなり、さらに O が少なくなると $1 \gg K_0[O]$ で、速度定数は一定値に近づくようになるものと考えられる。以上のように、脱窒反応の律速段階としては、溶鉄表面における反応過程か、あるいは生成した窒素分子が脱離する過程のいずれかであるとえられる。

4.3 固体鉄における脱窒反応との比較

H. I. GRABKE¹²⁾¹³⁾ は厚さ 5μ の酸素を含まない純鉄の薄片を用い、 $700 \sim 1000^\circ C$ の範囲で $1\%H_2$ を含む N_2 ガスからの窒素吸収および、 $1\%H_2$ を含む Ar ガスによる脱窒反応の実験を行なった。その結果、窒素の吸収および脱窒の速度は近似的につぎの式で表わされることをみだした。

$$(1/A)(dn_N/dt) = k'P_{N_2} - k[N]^2 \dots\dots\dots (30)$$

ここで定数の値は α -Fe, γ -Fe について

$$k'_\alpha = 44 \exp[-56200/RT] \dots\dots\dots (31)$$

$$k'_\gamma = 12 \exp[-52500/RT] \dots\dots\dots (32)$$

$$k'/[N]^\circ = k[N]^\circ = \chi \dots\dots\dots (33)$$

$$\chi_\alpha = 6.0 \times 10^4 \exp[-48600/RT] \dots\dots\dots (34)$$

$$\chi_\gamma = 6.3 \times 10^4 \exp[-54000/RT] \dots\dots\dots (35)$$

ただし、 n_N : 窒素のモル数 (mol)

$[N]$: 試料中窒素のモル濃度 (mol/cm³)

A : 試料の全断面積 (cm²), (試料の体積を V (cm³), 厚さを δ (cm) とすれば,
 $V = A \cdot \delta / 2$)

k'_α, k'_γ : α -, γ -Fe 中における窒素吸収反応の速度定数 (mol/cm²·sec)

k_α, k_γ : α -, γ -Fe 中における脱窒反応の速度定

数 (cm⁴/mol·sec)

$[N]^\circ$: $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ と平衡する試料の窒素濃度 (mol/cm³)

この固体鉄における脱窒反応の速度定数から、高温の液体状態における速度定数を推定し、実測値と比較してみる。

(31)～(35)式を用いると、固体鉄の脱窒速度定数 k はつぎのようになる。

$$k_\alpha = 8.18 \times 10^7 \exp[-41000/RT] \dots\dots\dots (36)$$

$$k_\gamma = 8.31 \times 10^8 \exp[-55500/RT] \dots\dots\dots (37)$$

(31), (32), (34)～(37) 式で示される α -Fe および γ -Fe についての各定数の値を Fig. 14(a), (b) および Fig. 15 に実線で示した。Fig. 14, 15 において、 α' γ の格子変態により k , χ の値は大きく変化するのに対し、 k' の値の変化はわずかで、また k' の温度依存性も α -Fe と γ -Fe の間ではほとんど差がない。このことより、 δ -Fe あるいは溶鉄における速度定数を推定するの

Fig. 14. Comparison of the rate constants of nitrogen removal between solid and liquid iron.

Fig. 15. Rate constant for the absorption of nitrogen by solid iron.

に、 k' の値としては γ -Fe の外挿値があてはまるものと仮定した。また (33) 式より $k = k' / ([N]^0)^2$ となり、 $[N]^0$ を与えれば k' より k が計算される。ここで $[N]^0$ としては N. S. CORNEY¹⁴⁾ による δ -Fe および R. D. PEHLKE¹⁵⁾ による溶鉄の窒素溶解度を G. TAMMANN¹⁶⁾ ら (δ -Fe) および A. D. KIRSHENBAUM¹⁷⁾ ら (溶鉄) による密度の値を使用して単位変換した値を用いた。このようにして計算した δ -Fe および溶鉄についての k の値を Fig. 14(a) に鎖線で示した。一方本研究における Fig. 13 の測定値を単位変換し、これを Fig. 14(a) に示した。図でわかるように、GRABKE の結果の外挿値は、本研究の O 濃度の低い場合の実測値にかなり近い値を示すことはきわめて興味深い。これは化学結合における固体-液体の間の類似性が速度論的に現われたことを意味し、今後の検討が期待される。

4.4 真空脱窒との比較

A. L. SOBOLEVSKIY¹⁸⁾ らは 1600°C において Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, Ni-Cr 合金の真空脱窒実験を行なっている。その一例として 19.6%Cr, 0.04%C, 0.016%O, 0.14%N を含む Fe-Cr 合金を 1×10^4 mmHg の真空度に引いた実験によると、N 濃度が高いところでは気泡発生により脱ガス機構は複雑であるが、0.02%N 以下では脱窒速度 r (%N/sec) は本研究と同じように 2 次反応の速度式に従うことがみだされている。Fe-Cr 合金について、SOBOLEVSKIY¹⁸⁾ らが与えている結果から速度定数 k (cm/%·sec) を計算してみると、 $0.06 \sim 0.08$ ($A/V = 0.7 \sim 0.9 \text{ cm}^{-1}$), $0.09 \sim 0.10$ ($A/V = 0.27 \sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$) になる。これは本研究の 0.016%O における値と比較するとかなり低い値である。引用した研究の実験条件は必

ずしも明確でなく、この差違が Cr の影響によるものかどうか明らかでない。しかしいずれにしても反応速度が真空の場合も 2 次反応の速度式で示されていることから本研究におけるような Ar ガス吹きつけ脱ガスの実験結果は真空脱ガスの場合にも適用できるのではないかと考えられる。

5. 結 言

Ar ガス吹きつけによる溶鉄の脱窒反応について速度論的研究を行ない、つぎのような結果を得た。

(1) 脱窒反応速度は N 濃度について 2 次反応の速度式で表われ、反応の律速段階は界面反応であることが導かれた。

(2) 脱窒速度は O によりいちじるしい影響を受け、脱窒反応の速度定数 k (cm/%·sec) は約 0.01%O 以上ではほぼ O 濃度に逆比例して減少すか、0.01%O 以下ではその変化はゆるやかとなり、一定値に近づく傾向を示す。

(3) 脱窒反応の活性化エネルギーとして 0.004~0.006%O で約 32kcal/mol なる値を得た。

(4) 脱窒機構について化学吸着の立場から考察し、脱窒の律速段階は溶鉄表面上における吸着窒素の反応過程、あるいは生成した窒素分子の脱離過程のいずれかであると推定した。

(5) 本研究の O 濃度の低い場合の速度定数 k (cm/%·sec) は、GRABKE の研究した固体鉄の脱窒反応の速度定数の外挿値にかなり近い値であることがわかった。

最後に本研究は片桐英雄技官の熱心な協力によるところが大きく、感謝する。また実験結果の検討について有益な助言をいただいた名古屋大学工学部井上道雄教授に深く感謝する。

文 献

- 1) L. von BOGDANDY, G. SCHMOLKE and I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 758
- 2) W. A. FISCHER and A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 215
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and H. HEINEMAN: ibid., 33 (1962), p. 593
- 4) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 277 (1963), p. 844
- 5) 長隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1393
- 6) 長隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19
- 7) 不破祐, 万谷志郎, 篠原忠広: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, S 328
- 8) K. G. SPEITH and H. BÜCKEN: Stahl u. Eisen, 84 (1954), p. 1648
- 9) 山本全作, 堀川晃, 小野修二郎, 黒須紀男: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 113

-
- 10) 盛利貞, 姉崎正治: 学振 19 委 8782 (昭和43年 7 月)
- 11) J. J. SHOLTEN, P. ZWIETERING, J. A. KONVALINKA and J. H. DEBOER: Trans. Faraday Soc. 55 (1959), p. 2166
- 12) H. I. GRABKE: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72 (1968), p. 533
- 13) H. I. GRABKE: *ibid.*, 72 (1968), p. 541
- 14) N.S. CORNEY and E. T. TURKDOGAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 344
- 15) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 218 (1960), p. 1088
- 16) G. TAMMANN and G. BANDEL: Arch. Eisenhüttenw., 7 (1934), p. 571
- 17) A. D. KIRSHENBAUM and J. A. CAHILL: Trans. AIME, 224 (1962), p. 816
- 18) A. L. SOBOLEVSKIJ and B. V. LINČEVSKIJ: Izv. VUZ Chern. Met., (1968) 1, p. 62
-