

- 7) V. CIRILLI and A. BURDESE: Metallurgia ital, 44 (1952), p. 371~375
 8) 日本鋼管株式会社技術研究所: 学振報告, 第54委 No. 697 (昭和37年12月10日)
 9) 富士製鉄株式会社中央研究所: 学振報告, 第54委 No. 701 (昭和37年12月10日)
 10) R. L. RUECKL: Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc., 21 (1962), p. 299~314
 11) A. KISSIN and T. I. LITVINOVA: Stal in English, (1960), p. 318~323
 12) E. MAZANEK and S. JASINSKA: J. Iron Steel Inst., 204 (1964), p. 319~324

表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度に関する研究*

長 隆 郎**・井 上 道 雄***

Studies on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron Containing Surface Active Elements

Takao CHOH and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of absorption of nitrogen in liquid iron containing surface active elements, such as oxygen and sulphur, were measured at 1550°C and 1600°C.

The transfer of nitrogen across the gas-metal interface was remarkably disturbed by those surface active elements, adsorbed on the surface of the metal. It was also recognized that the rates of absorption in those melts were proportional to the partial pressure of nitrogen, when the metal contained more than nearly 0.03% sulphur or oxygen. Furthermore, it was observed that the rates of absorption were inversely proportional to 2/3 power of sulphur (or oxygen) concentration in the bulk contains higher than 0.03%S (or 0.02%O). These concentrations correspond to the coverage of the surface by sulphur or oxygen nearly as FeS or Fe, calculated by the Gibbs' adsorption equation. It becomes

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = K \cdot \frac{P_{N_2}}{(\text{wt}\%S \text{ or } \text{wt}\%O)^{2/3}}$$

Consequently, it seems reasonable to regard that in those melts the transfer of nitrogen from gas into liquid iron may be chemically controlled, namely it is mainly controlled by the rate of nitrogen adsorption. It is now accepted that oxygen or sulphur behaves as a poison on the metal surface. Behaviour of surface active elements at gas-metal interface could be explained, assuming that they were concentrated to the interface as ions, S²⁻ or O²⁻. The rate of reaction was also discussed from the standpoint of the absolute rates theory.

There is a linear relation between apparent mass transfer coefficient of nitrogen and surface tension of liquid iron containing surface active elements, practically no different between sulphur and oxygen.

The activation energy for absorption of nitrogen should decrease as the surface coverage adsorbed by oxygen decreases, and is approximately 20kcal/mol at about 0.001% oxygen. This value corresponds nearly to the order of the activation energy for diffusion of oxygen in liquid iron.

(Received 1 July 1967)

1. 結 言

著者らはさきに溶鉄の窒素吸収速度におよぼす諸成分のうち、酸素や硫黄を除いては本質的に著しい影響をおよぼさないことを明らかにしたり、酸素や硫黄は溶鉄の表面張力を著しく低下する表面活性成分として知られ²⁾、これらの存在が溶鉄の窒素吸収速度に対していかな

る影響をおよぼすかはきわめて興味ある問題であるのみならず、実際作業の面においても無視し得ない重要な役

* 昭和38年10月, 40年4月, 10月, 41年10月, 42年4月本会講演大会にて発表

昭和42年8月1日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博

割を演ずるものといえる。溶鉄の窒素吸収に対して、酸素が何らかの障害になっていることは、すでに古くから経験的にも知られていた。近年既報の諸研究者によつて展開された一連の窒素吸収に関する研究^{4)~6)}においても硫黄や酸素は著しく窒素吸収速度を低下させることを明らかにしている。

PEHLKE, ELLIOTT⁸⁾は酸素を例にとり、かような表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収過程を2, 3のモデルによつて詳細に究明した。すなわち既往の研究者がいずれも界面反応を無視して拡散律速の立場をとっているのに対し、酸素を含む溶鉄においては液相内境界層拡散のみでなく、ガス-メタル界面における窒素の吸着、あるいは脱着過程もまた律速過程になりうることを初めて明らかにした。また彼らはいわゆる Sieverts 法によつて窒素吸収速度におよぼす窒素分圧の影響を測定し、酸素濃度の高い溶鉄においても窒素吸収速度は窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例することを明らかにするとともに、酸素の毒作用に基づく吸着律速は考え難いとして oxygen barrier model を提案した。

この結論はこのような系の窒素吸収機構を一応よく説明しているようにみえるが、著者らは彼らおよびそのほかの研究者ら^{4)~6)}の試みた実験条件を詳細に検討した結果、彼らが一応考慮の外においた oxygen poison model も捨て難く、むしろ溶鉄表面における硫黄や酸素の毒作用を考えたほうが合理的と考える。

そこで著者らはガス-メタル界面を通しての窒素の移行を取り上げる以上、窒素分圧の取り方いかんによつてはガス-メタル界面の物理的条件に影響があることを考慮し、改めて全圧 1 atm のもとにおける窒素分圧の影響を詳細に検討し、表面活性成分の存在下における窒素吸収の機構を明らかにしようと試みた。

2. 表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度について

溶鉄の表面張力に関する従来の測定結果²⁾³⁾によれば、酸素や硫黄は表面張力を著しく低下することが認められ、それらはガス-メタル界面に吸着する、いわゆる表面活性成分の典型的なものとみなされている。また Fe-C-Si 系および Fe-C-Cr 系溶鉄にみられるように、2成分の共存によつて表面活性が生ずる場合も知られている⁹⁾。

2.1 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響について

溶鉄の窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響については前報¹⁾と同じ実験条件により 1550°C および 1600°C に

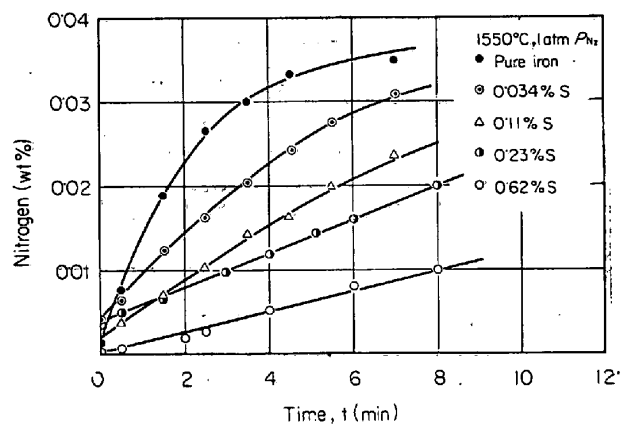


Fig. 1. Effect of sulphur on the absorption rate of nitrogen in liquid iron at 1550°C.

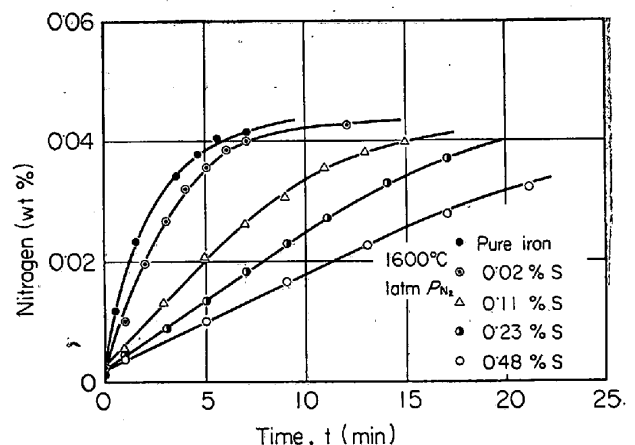


Fig. 2. Effect of sulphur on the absorption rate of nitrogen in liquid iron at 1600°C.

おいて測定した。溶鉄の硫黄濃度はあらかじめ少量の炭素を添加し真空下にて脱酸した溶鉄に、精製硫黄粉末と電解鉄粉より合成した Fe-S 合金 (約32% S) を添加することにより調整した。

すなわち Fig. 1 および Fig. 2 はそれぞれ 1550°C および 1600°C における測定初期の結果を示し、溶鉄にわずかに含まれる硫黄が窒素吸収速度を著しく低下することが認められる。このように窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響は酸素を除くほかの一般の合金成分と比較してきわめて特徴があり、吸収機構も異なるために吸収速度が1次反応に従うかどうかとも断言できない。

いまかりに前報¹⁾と同様に吸収速度が

$$v = dc/dt = k(C_s - C) = k' \cdot (F/V) \cdot (C_s - C) \quad (2.1)$$

によつて表わされるものとみなし、これを $t=0$ で $C=C_0$ なる条件によつて積分すると

$$\ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C} = k' \cdot \frac{F}{V} \cdot t \quad (2.2)$$

となる。ただし C_s は気相と平衡する溶鉄中の窒素平衡

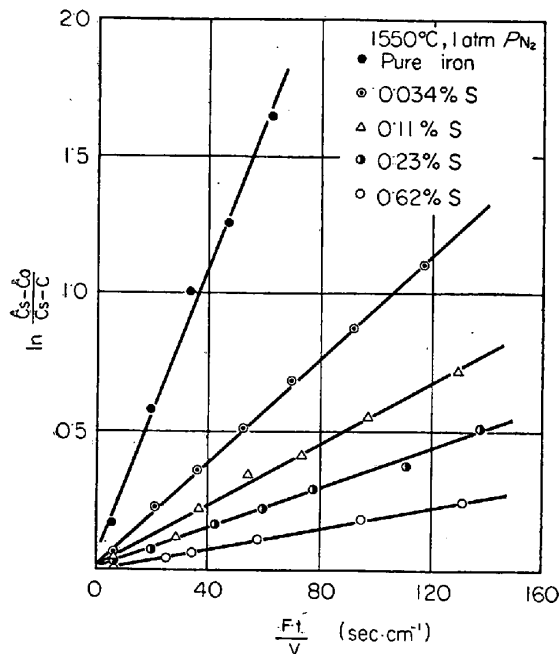


Fig. 3. Effect of sulphur on the relation between $\ln [(C_s - C_o)/(C_s - C)]$ and $F \cdot t/V$ at 1550°C .

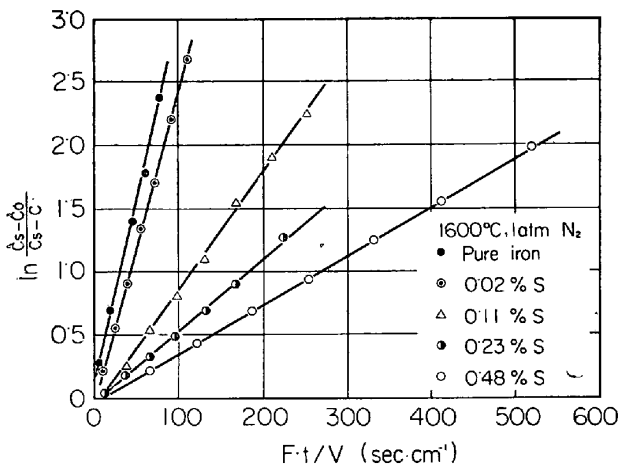


Fig. 4. Effect of sulphur on the relation between $\ln [(C_s - C_o)/(C_s - C)]$ and $F \cdot t/V$ at 1600°C .

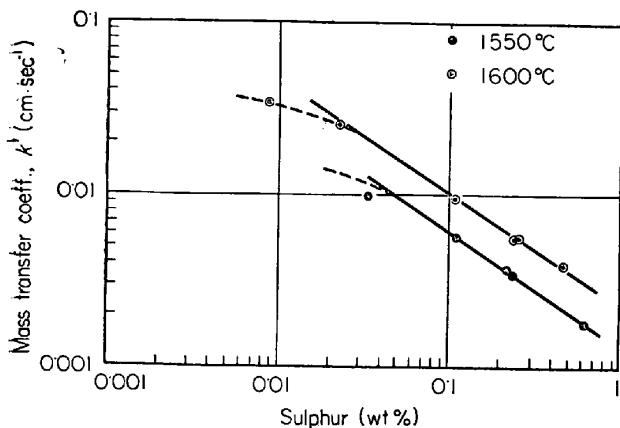


Fig. 5. Relation between apparent mass transfer coefficient, k' , and sulphur contents, wt %S, at 1550°C and 1600°C .

濃度, C は時間 t における窒素濃度, C_o は $t=0$ における窒素濃度, k は速度定数, k' は見かけの物質移動係数, V は溶鉄の体積, F はガス-メタル界面積を表わす。

Fig. 3 および Fig. 4 はそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 における測定結果に対して (2.2) 式によつて解析した結果を示し, Fe-S 系溶鉄の窒素吸収過程についても 1 次の速度式が満足されるとともに, その勾配すなわち k' の値が硫黄濃度の増加とともに小さくなることを表わす。Fig. 5 はこのようにして求めた k' の値に対する硫黄の顕著な影響を示し, 1550°C および 1600°C のいずれについても約 0.03% S 以上において k' の値は $(\text{wt \% S})^{2/3}$ に反比例することが認められる。したがつて Fe-S 系溶鉄の窒素吸収速度は 1550°C および 1600°C のいずれについても (2.3) 式によつて表わすことができる。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1}{(\text{wt \% S})^{2/3}} (C_s - C) \dots \dots \dots (2.3)$$

(2.3) 式の $k_1/(\text{wt \% S})^{2/3}$ は従来 PEHLKE ら²⁾が高酸素溶鉄の窒素吸収速度について LANGMUIR の吸着等温式から近似的に求めた $k_1/(\text{wt \% O})$ と異なる。すなわち本研究結果によれば吸収速度は $(\text{wt \% S})$ というよりもむしろ $(\text{wt \% S})^{2/3}$ に反比例し, 単純に LANGMUIR の吸着等温式により説明することはできないことを表わしている。

一方 KOZAKEVITCH, URBAIN³⁾あるいは HALDEN, KINGERY²⁾によれば硫黄はいわゆる GIBBS の吸着式によつて表わされる界面への集積を示す。GIBBS の吸着式は (2.4) 式によつて示される。

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a} \dots \dots \dots (2.4)$$

ただし Γ は表面過剰濃度, R は気体定数, T は絶対温度, a は成分の活量, σ は表面張力を表わす。

(2.4) 式によつて表面過剰濃度 Γ の値を求め, 1 原子当たりの面積に換算することができる。すなわち約 0.03% S 以上において KOZAKEVITCH らは $12.8 \text{ \AA}^2$, また HALDEN らは $14.4 \text{ \AA}^2$ の値を示し, FeS の最稠密面における $11.8 \text{ \AA}^2$ (1000°C), あるいは PAULING のイオン半径より求めた $10.5 \text{ \AA}^2$ に近いことを示した。この値から考えて約 0.03% S 以上における界面濃度はほとんど FeS に相当する組成に達するとみなすことができるので, この濃度を境にして溶鉄の界面状況は変化するものと考えられる。したがつて Fig. 5 においてみられるように窒素吸収機構はこれに対応して変化し, k' の値が約 0.03% S を境にして, それよりも稀薄なところでは必ずしも $(\text{wt \% S})^{2/3}$ に反比例しなくなることも一応理解するこ

とができる。

2.2 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす酸素の影響について

溶鉄の窒素吸収速度におよぼす酸素の影響は硫黄と同様に著しく、むしろ硫黄よりも著しいともいわれている。

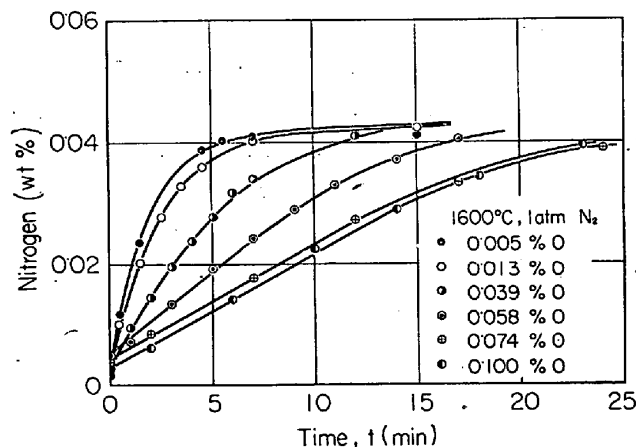


Fig. 6. Effect of oxygen on the absorption rate of nitrogen in liquid iron at 1600°C.

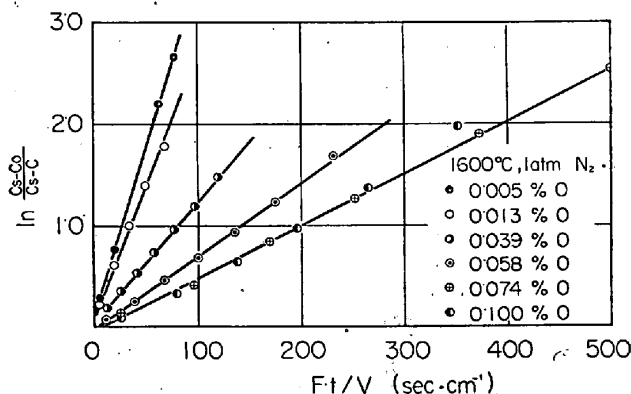


Fig. 7. Effect of oxygen on the relation between $\ln [(C_s - C_o) / (C_s - C)]$ and $F \cdot t / V$ at 1600°C.

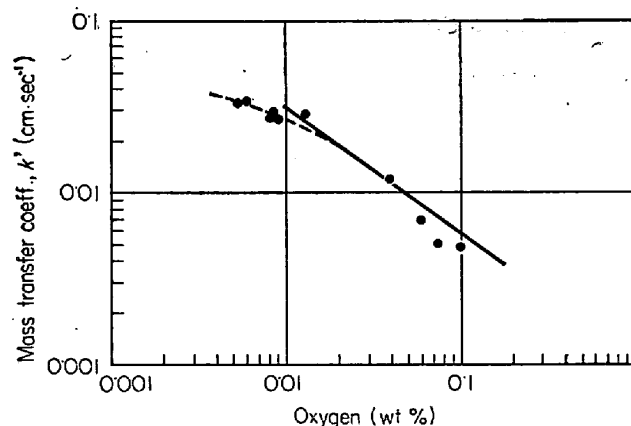


Fig. 8. Relation between apparent mass transfer coefficient, k' , and oxygen contents, wt% O, at 1600°C.

る²⁾。本研究においても、酸素濃度の高い溶鉄としては電解鉄に酸化鉄を添加し、1600°Cにおいて窒素吸収速度を測定した。その結果 Fig. 6 および Fig. 7 に示すように、酸素濃度の増加とともに窒素吸収速度、あるいは k' の値は著しく低下することが認められた。

ところで Fig. 8 に示すごとく Fe-O 系溶鉄の k' の値は 0.02% O 以上において $(\text{wt}\% \text{O})^{2/3}$ に反比例し、この吸収機構が本質的に Fe-S 系溶鉄と同じものとみなすことができる。したがって窒素吸収速度は (2.5) 式によつて表わされる。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_2}{(\text{wt}\% \text{O})^{2/3}} (C_s - C) \quad \dots \dots \dots (2.5)$$

しかも HALDEN ら²⁾あるいは KOZAKEVITCH ら³⁾によれば溶鉄の bulk 濃度が 0.02~0.04% O に達すると、表面過剰濃度 Γ の値はほぼ FeO の組成に近づくものとみなされ、したがって Fe-O 系溶鉄についても吸収機構はこの界面組成を境にして変化するものと考えられることができる。

また純粋な Fe-O 系溶鉄ではないにしても 0.09% Si を含む 0.002% O の溶鉄における k' の値は $40 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ に達し、酸素濃度が低下すればなお上昇することが考えられる。しかしながら前報¹⁾の Fe-Si 系溶鉄に関する考察において述べたように純鉄の k' の値は $50 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ に近い値に達するものと推測される。

2.3 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす酸素および硫黄共存の影響について

硫黄および酸素が共存する溶鉄についても同様の実験条件のもとにおいて 1550°C の窒素吸収速度を測定し

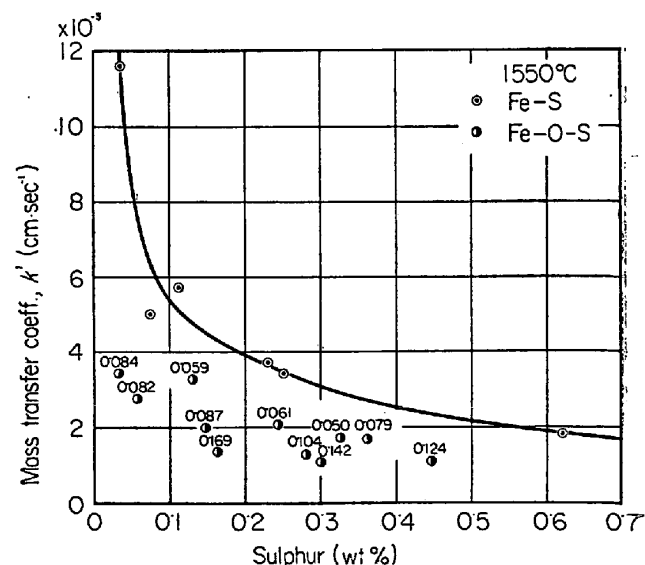


Fig. 9. Apparent mass transfer coefficient in iron-sulphur and iron-sulphur-oxygen melts at 1550°C.

た。その結果窒素吸収速度は硫黄および酸素濃度の増加に伴って低下し、測定した k' の値を wt% S に対し図示すると Fig. 9 のごとくになる。Fig. 9 には参考までに Fe-S 系溶鉄の k' の値と wt% S の関係曲線を示すが、Fe-O-S 系溶鉄の測定値に付記した数字はその溶鉄の酸素濃度を示す。Fig. 9 によれば k' の値は両成分の共存によつて一層低下するが、共存による表面活性の効果は 4.2 で述べるように互いに付加的な影響を示すものとみることができる。

2.4 表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度におよぼす窒素分圧の影響について

従来の諸研究者によれば溶鉄中の酸素濃度の高低に無関係に窒素吸収速度は窒素分圧の平方根に比例するとみなされている^{4)~8)}。しかしこの結論に至る経緯を詳細に検討すると、なお 2, 3 の疑問点が残されていると思われるので、著者らは改めて全圧を 1 atm に保ちながら、種々の窒素分圧下における窒素吸収速度を測定し、かような溶鉄の吸収機構を究明する手掛りを得ようと試みた。

実験装置および方法は前報¹⁾とほとんど同様であるがアルゴンと窒素を混合するための混合容器をとりつけ、全体のガス流量が 1.5 l/min の下で窒素分圧が 0.2~1.0 atm になるようにアルゴンおよび窒素流量を調整し

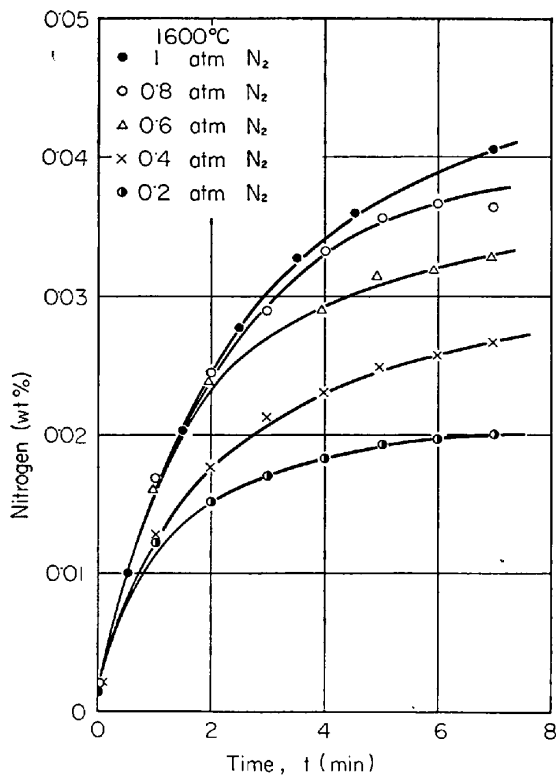


Fig. 10. Effect of nitrogen partial pressure on the nitrogen absorption rate in pure liquid iron at 1600°C.

た。なお本実験の測定はすべて 1600°C において行なつた。

まず純鉄 (0.005~0.010% O) について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を Fig. 10 に示す。この結果についても一応 1 次式が当てはまるもの

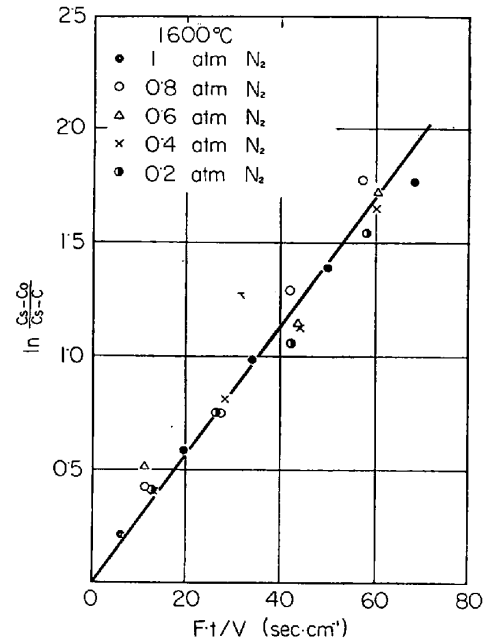


Fig. 11. Effect of nitrogen partial pressure on the relation between $\ln [(C_s - C_o)/(C_s - C)]$ and $F \cdot t/V$ for pure liquid iron at 1600°C.

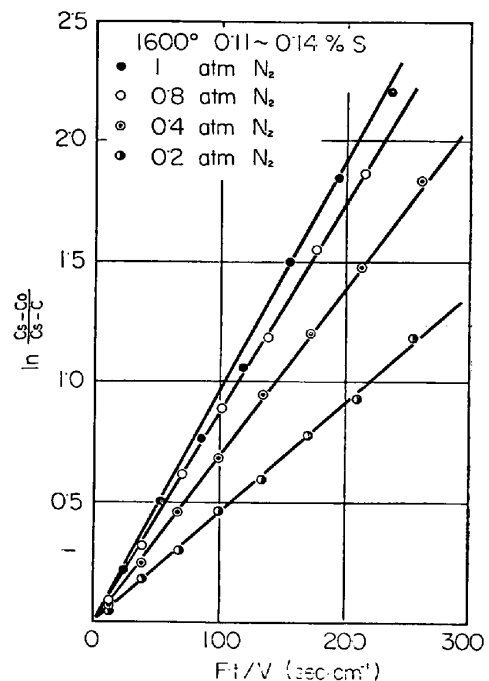


Fig. 12. Effect of nitrogen partial pressure on the relation between $\ln [(C_s - C_o)/(C_s - C)]$ and $F \cdot t/V$ for iron-sulphur melts (0.11~0.14% S) at 1600°C.

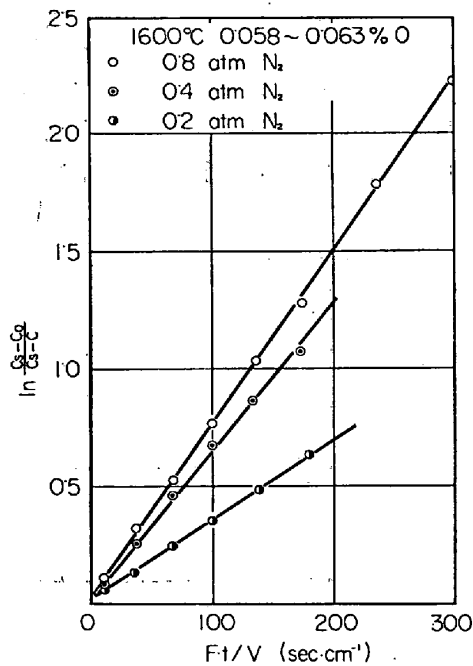


Fig. 13. Effect of nitrogen partial pressure on the relation between $\ln [(C_s - C_o)/(C_s - C)]$ and $F \cdot t / V$ for liquid iron containing oxygen (0.058~0.063% O) at 1600°C.

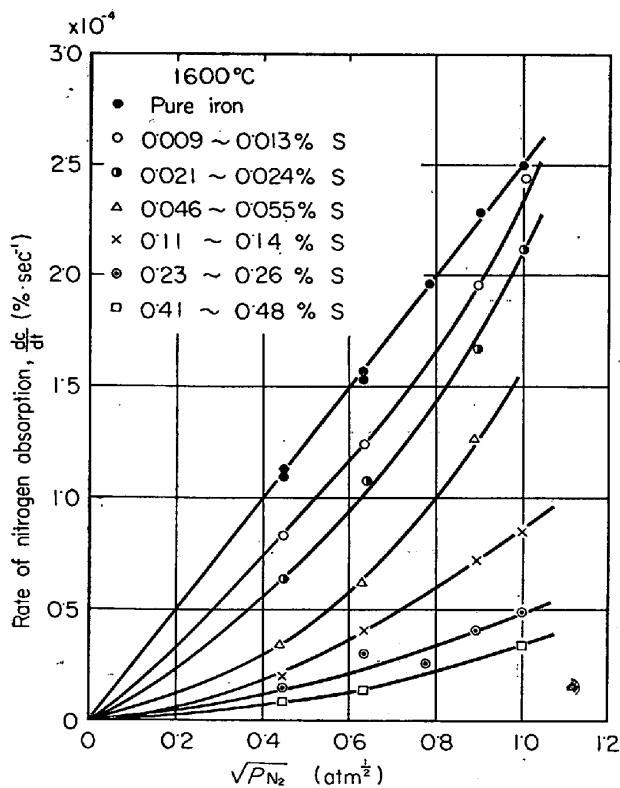


Fig. 14. Relation between nitrogen absorption rate in iron-sulphur melts and square root of nitrogen partial pressure, $\sqrt{P_{N_2}}$ at 1600°C.

として(2.2)式を用いて解析すると, Fig. 11 に示すように純鉄に関する限り, いずれの分圧下についても測定

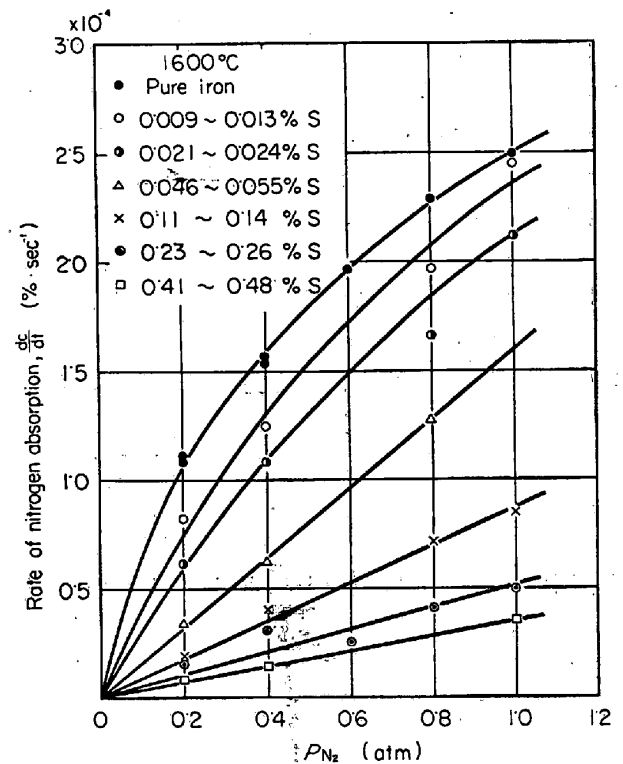


Fig. 15. Relation between nitrogen absorption rate in iron-sulphur melts and nitrogen partial pressure, P_{N_2} .

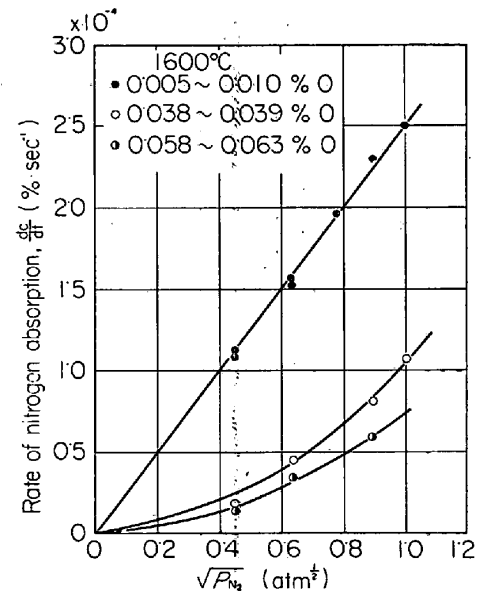


Fig. 16. Relation between nitrogen absorption rate in iron-oxygen melts and square root of nitrogen partial pressure, P_{N_2} , at 1600°C.

値は同一直線上にあり, k' の値に対する窒素分圧の影響は認められない。

しかしながら, たとえば 0.11~0.14% S あるいは 0.058~0.063% O の溶鉄についても同様にして窒素分圧の影響を求めると, Fig. 12 および Fig. 13 に示すように窒素分圧の低下に伴っていずれも k' の値は小さくな

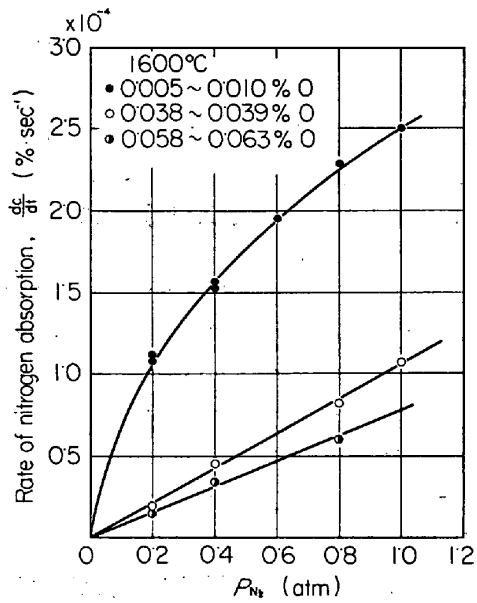


Fig. 17. Relation between nitrogen absorption rate in iron-oxygen melts and nitrogen partial pressure, P_{N_2} .

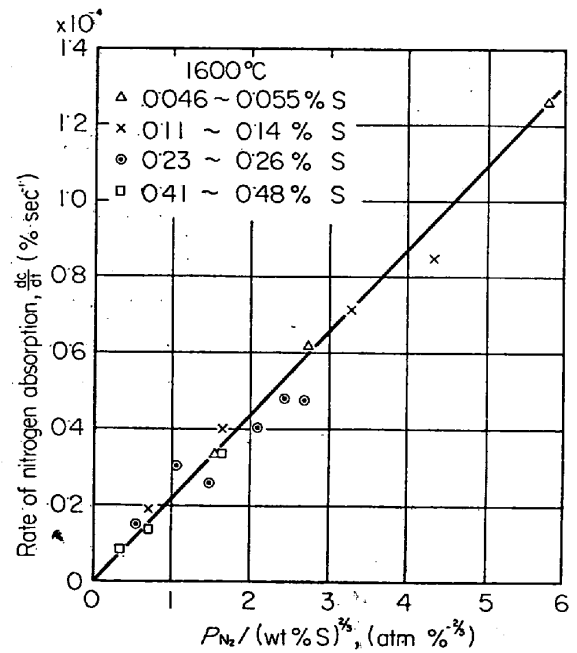


Fig. 19. Relation between nitrogen absorption rate in iron-sulphur melts and $P_{N_2}/(\text{wt}\% \text{ S})^{2/3}$.

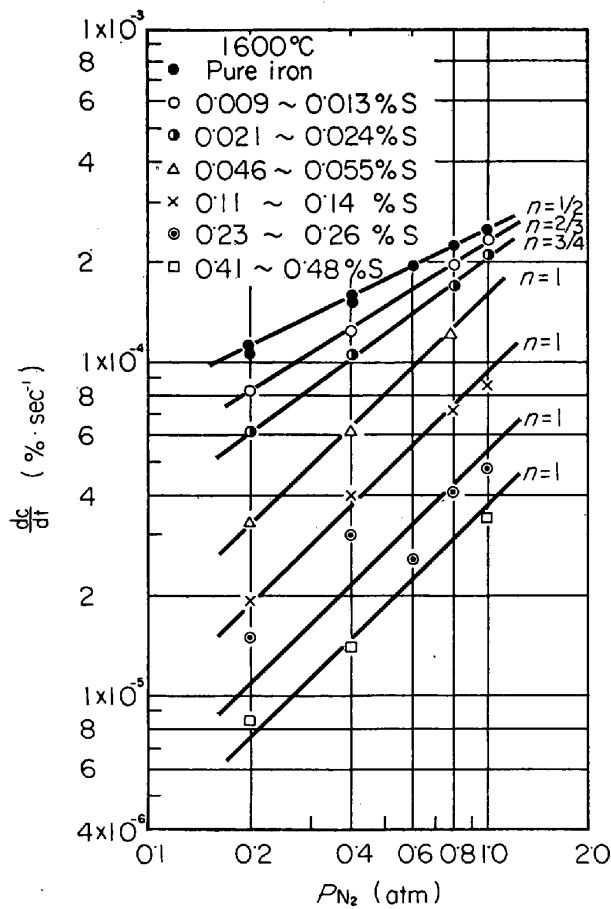


Fig. 18. Effect of nitrogen partial pressure on the nitrogen absorption rate in iron-sulphur melts.

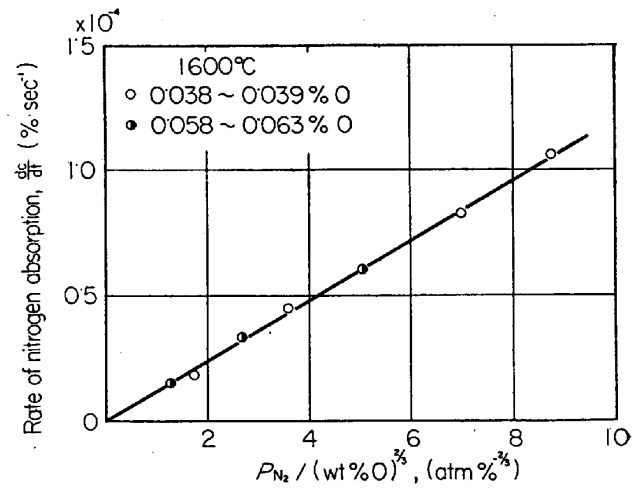


Fig. 20. Relation between nitrogen absorption rate in iron-oxygen melts and $P_{N_2}/(\text{wt}\% \text{ O})^{2/3}$.

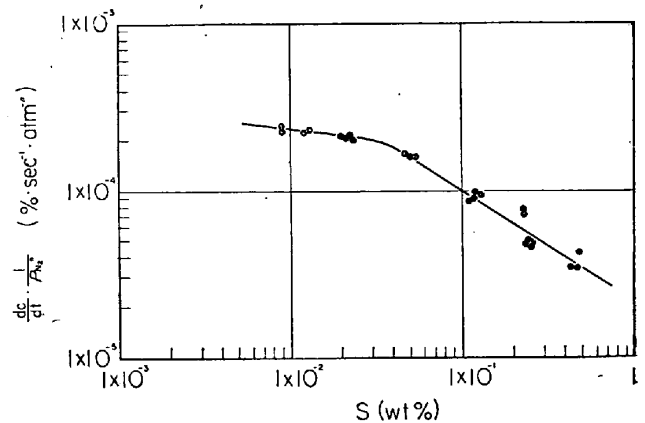


Fig. 21. Relation between $\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{(P_{N_2})^n}$ and sulphur weight percent, wt% S.

り純鉄の場合と異なつた傾向を示すことが明らかとなつた。しかも求められた k' の値を (2.1) 式に代入し、窒素吸収速度と窒素分圧の関係を求めると、必ずしも従来の諸研究者が報告している結果とは一致しない。

すなわち Fig. 14 から明らかなように、硫黄を含まない純鉄は窒素吸収速度が窒素分圧の平方根 $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するにもかかわらず、少量の硫黄たとえ $0.009 \sim 0.013\%$ S 程度が存在するのみで吸収速度はもはや $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例しない。しかるに Fig. 15 に示すように約 0.05% S 以上の溶鉄の吸収速度はすべて窒素分圧そのものに比例することが明白となつた。同じ関係を Fe-O 系溶鉄について求めると、Fig. 16 に示すように酸素の低い溶鉄 ($0.005 \sim 0.010\%$ O) では吸収速度は $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例するが濃度が約 0.04% O 以上に達すると $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例しなくなり、むしろ Fig. 17 に示すように窒素分圧 P_{N_2} に比例するようになる。

ところで Fig. 14 および Fig. 15 において吸収速度が $\sqrt{P_{N_2}}$ にも P_{N_2} にも比例しない濃度範囲が存在するが、Fe-S 系溶鉄におけるこれらの関係をまとめた Fig. 18 より明らかなように $0.009 \sim 0.024\%$ S において硫黄濃度が増加するとともに吸収速度は $(P_{N_2})^n$ に比例する。ただし n は $1/2 \sim 1$ の間において連続的に 1 に向かつて増大する。

さて前述のごとく bulk 濃度が約 0.03% S 以上に達すると、溶鉄界面はほとんど FeS に相当する濃度に達するものとみなすことができるが、(2.1) において述べたようにこの濃度は k' の値が $(\text{wt}\% \text{S})^{2/3}$ に反比例し始める濃度にほぼ一致し、一方吸収速度が $\sqrt{P_{N_2}}$ から P_{N_2} に比例し始める濃度ともおおむね対応している。また Fe-O 系溶鉄についても、bulk 濃度が約 0.04% O 以上に達すると界面濃度はほぼ FeO に相当する濃度に達するが、事実本研究結果によれば約 0.04% O 以上において吸収速度は P_{N_2} に比例している。すなわちこの濃度以上においては吸収速度は $P_{N_2}/(\text{wt}\% \text{S})^{2/3}$ あるいは $P_{N_2}/(\text{wt}\% \text{O})^{2/3}$ に比例することになり、Fig. 19 および Fig. 20 はこの関係を明確に示し、実験式として (2.6) 式および (2.7) 式を与える。

Fe-S 系溶鉄;

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = 0.22 \times 10^{-4} \frac{P_{N_2}}{(\text{wt}\% \text{S})^{2/3}} \quad \dots (2.6)$$

Fe-O 系溶鉄;

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = 0.12 \times 10^{-4} \frac{P_{N_2}}{(\text{wt}\% \text{O})^{2/3}} \quad \dots (2.7)$$

つまり重量%で比較すると窒素吸収速度におよぼす酸素の影響は硫黄の約 2 倍に相当する。

なお、Fig. 21 より明らかなように Fe-S 系溶鉄を例にとり種々の窒素分圧の下における窒素吸収速度と硫黄濃度との関係をまとめると、 $0.03 \sim 0.04\%$ S を境界にしてきわめて明白に相違していることがわかる。すなわちこの濃度よりも高濃度範囲においては $(\text{wt}\% \text{S})^{2/3}$ に反比例するが、より低濃度範囲では近似的に $(\text{wt}\% \text{S})^{1/3}$ に反比例することになる。

Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄における窒素分圧と吸収速度との関係を求めた測定結果を Table 1 および Table 2 に示す。表中の k'_1 の値については次節で述べる。

本実験結果は既往の研究者による結論と異なるが、大別して 2 つの点において従来の結論には疑問がある。すなわち、第一に実験条件、つまり窒素吸収速度と窒素分圧の関係を求めるにあたり、吸収速度が減圧のもとで測定されたことであり⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁸⁾、著者らの考えによれば表面活性を示すような溶鉄の界面を問題にする以上その物理的条件に変化を与えることは好ましくない。

第 2 に彼らのデータを詳細に検討すると、酸素の値にかなり大きいバラツキがあるにもかかわらず、窒素分圧の影響を求め、それらを一括して処理していることであ

Table 1. Effect of partial pressure of nitrogen on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron containing sulphur:

No.	wt% S	P_{N_2} atm	$k' \times 10^3$ $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$	$(\frac{dc}{dt})_{t=0}$ $\times 10^4$ $\% \cdot \text{sec}^{-1}$	$k'_1 \times 10^3$ $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
88	—	1.0	28.5	2.49	66.3
180	—	0.8	28.8	2.29	67.9
181	—	0.6	28.0	1.96	63.6
182	—	0.4	27.0	1.52	58.7
183	—	0.2	26.6	1.12	56.8
184	—	0.2	26.0	1.08	54.2
185	—	0.4	28.0	1.56	63.6
219	0.009	0.8	27.0	1.97	58.7
221	0.012	0.4	23.0	1.23	42.6
223	0.013	0.2	20.2	0.82	33.9
224	0.009	1.0	28.5	2.45	66.3
217	0.023	1.0	24.8	2.13	49.2
218	0.024	0.8	23.1	1.66	42.9
220	0.020	0.4	19.8	1.08	32.8
222	0.021	0.2	16.0	0.62	23.5
203	0.051	0.8	15.9	1.27	23.3
204	0.055	0.4	11.0	0.63	14.1
205	0.046	0.2	7.9	0.34	9.4
199	0.12	0.8	8.8	0.72	10.7
200	0.12	0.4	6.8	0.40	7.9
201	0.14	0.2	4.6	0.19	5.1
202	0.11	1.0	9.6	0.85	11.6
187	0.23	0.2	2.7	0.15	2.8
188	0.23	0.4	5.5	0.30	6.1
197	0.26	1.6	5.7	0.49	6.4
198	0.25	0.6	3.9	0.26	4.2
243	0.24	0.8	5.0	0.41	5.5
244	0.23	1.0	5.6	0.48	6.3
245	0.48	1.0	3.9	0.30	4.2
246	0.41	0.4	2.3	0.14	2.4
247	0.48	0.2	2.0	0.09	2.1

Table 2. Effect of partial pressure of nitrogen on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron containing oxygen.

No.	wt% O	P_{N_2} atm	$k' \times 10^3$ cm·sec ⁻¹	$(dc/dt)_{t=0} \times 10^4$ %·sec ⁻¹	$k'_1 \times 10^3$ cm·sec ⁻¹
206	0.039	0.8	9.5	0.82	11.7
207	0.038	0.4	8.1	0.46	9.7
208	0.039	0.2	4.4	0.18	4.8
209	0.039	1.0	12.3	1.07	16.3
210	0.063	0.8	7.6	0.60	9.0
211	0.058	0.4	6.1	0.35	7.0
212	0.062	0.2	3.6	0.16	3.9

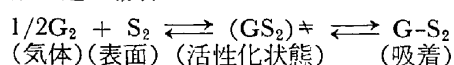
る^{4)~6)}。これは酸素の著しい影響力を考えると、はなはだ不適当といわなければならない。著者らは酸素の低い純鉄についてアルゴンを混合した種々の窒素分圧のもとにおける吸収速度を測定し、その結果アルゴンの混合が窒素吸収機構に本質的に何ら影響を与えないことを確かめたので、本実験目的にはアルゴンを混合して全圧を常に 1 atm に保ち、窒素分圧の影響を明らかにする方法が適当であると考えた。

3. 律速過程に対する検討

表面活性成分の濃度がきわめて稀薄な溶鉄の窒素吸収速度は前報¹⁾に示したように一応液相境界層内における窒素の拡散速度により律速されるものとみなすことができた。

一方表面活性成分を含む溶鉄においては、表面活性成分の濃度が高くなるにつれて吸収速度は著しく低下し、速度自身が $\sqrt{P_{N_2}}$ よりむしろ P_{N_2} に比例するようになる。この事実はかような溶鉄の窒素吸収過程を追求する上にきわめて重要な手掛りを与えるものと考えられる。ところで不均一系反応においては界面に他種の物質が強く吸着し界面反応を著しく阻害するいわゆる毒作用をみることがある。本研究においても表面活性成分がガス-メタル界面に強く吸着して窒素の吸着解離に対して毒作用の働きをするものとして解釈するならば、毒物が存在する界面における窒素の吸着解離速度について絶対反応速度の立場から次の3つの場合を考えることができる¹⁰⁾。

- 1) ガス分子 G_2 の吸着は速いが、その後の原子の移動が遅い場合



このときの吸着速度 V_1 は

$$V_1 = C_{G_2}^{1/2} \cdot \bar{C}_S \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{F_g^{1/2} \cdot f_s} \cdot e^{-\epsilon_1/kT} \quad (3.1)$$

ただし C_{G_2} は 1 cm^3 中の分子数で N_g/V に等しく、また $\bar{C}_S$ は 1 cm^2 中の吸着 site 数であり N_s/S に等しい。また k はボルツマン定数、 h はプランクの定数、 T は絶対温度、 $f_{\neq}$ は活性錯合体の分配函数、 F_g は気体の分配函数、 f_s は吸着 site の分配函数、 ϵ_1 は吸着の活性化エネルギーをあらわす。また、脱着速度 V'_1 は

$$V'_1 = C_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{f_a} \cdot e^{-\epsilon_2/kT} \quad (3.2)$$

となる。ただし、 C_a は 1 cm^2 当たりの吸着原子数、 f_a は吸着物の分配函数、 ϵ_2 は脱着の活性化エネルギーをあらわす。ここで、平衡に達すれば $V_1 = V'_1$ となり、(3.1) および (3.2) 式より

$$\frac{C_a}{\bar{C}_S} = C_{G_2}^{1/2} \cdot \frac{f_a}{f_s \cdot F_g^{1/2}} \cdot e^{\epsilon/kT} \quad (3.3)$$

をうる。ここで $(f_a/f_s \cdot F_g^{1/2}) \cdot e^{\epsilon/kT} = A$ 、 $\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$ とすると

$$C_a/\bar{C}_S = A \cdot C_{G_2}^{1/2} \quad (3.4)$$

となる。一方、毒物が吸着しているときにも、この (3.4) 式が成立するものとすれば

$$C_{ap}/\bar{C}_S = A_p \cdot C_{gp}^{1/2} \quad (3.5)$$

となる。ただし p の符号は毒物をあらわし、このときの A_p は A と同様に

$$A_p = \frac{f_{ap}}{f_s \cdot F_{gp}^{1/2}} \cdot e^{\epsilon_p/kT} \quad (3.6)$$

とする。ここで 1 cm^2 当たりの吸着 site の総数を L とすれば $L = \bar{C}_S + C_a + C_{ap}$ となるが、毒物が表面の大部分を占める時には C_a は無視されて $L = \bar{C}_S + C_{ap}$ となる。この関係を (3.5) 式に代入すれば

$$\bar{C}_S = \frac{L}{1 + A_p \cdot C_{gp}^{1/2}} \quad (3.7)$$

となる。ゆえに気体の吸着速度については (3.7) 式を (3.1) 式に代入し、

$$V_1 = \frac{L \cdot C_{G_2}^{1/2}}{1 + A_p \cdot C_{gp}^{1/2}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{F_g^{1/2} \cdot f_s} \cdot e^{-\epsilon_1/kT} \quad (3.8)$$

ここで毒物の吸着量が多いときには $A_p \cdot C_{gp} \gg 1$ となるので、この関係と (3.6) 式から、

$$V_1 = L \cdot \frac{C_{G_2}^{1/2}}{C_{gp}^{1/2}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq} \cdot F_{gp}^{1/2}}{f_{ap} \cdot F_g^{1/2}} \cdot e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_p)/kT} \quad (3.9)$$

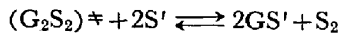
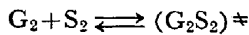
ゆえに圧力を $p = C_g kT$ とあらわし、(3.9) 式において

$$B_1 = L \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq} \cdot F_{gp}^{1/2}}{f_{ap} \cdot F_g^{1/2}} \cdot e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_p)/kT}$$

とおけば簡単な (3.10) 式の形となる。

$$V_1 = \frac{p^{1/2}}{P_p^{1/2}} \cdot B_1 \quad (3.10)$$

2) 分子の吸着自身が遅い場合



S_2 は G_2 の分子が最初に吸着される 2 つ続きの場所であり, S' は各原子が最後に飛び移る場所をあらわす。

このときの吸着速度は

$$V_2 = C_g \cdot \bar{C}_s \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{F_g \cdot f_s} \cdot e^{-\epsilon_1/kT} \dots (3.11)$$

となり, 一方, 脱着速度は

$$V'_2 = \frac{Ca^2 \bar{C}_s}{C_s^2} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq} \cdot f_s^2}{f_a^2 \cdot f_s} \cdot e^{-\epsilon_2/kT} \dots (3.12)$$

となる。平衡に達したときには (3.11), および (3.12) 式より

$$\frac{Ca}{\bar{C}_s} = C_g^{1/2} \cdot \frac{f_a}{f_s \cdot F_g^{1/2}} \cdot e^{\epsilon/kT} \dots (3.13)$$

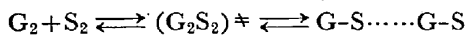
ここで 1) と同様に取扱い

$$B_2 = L \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq} \cdot F_{gp}^{1/2}}{F_g \cdot f_{ap}} \cdot e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_p)/kT}$$

とおけば, 吸着速度 V_2 は (3.14) 式としてあらわされる。

$$V_2 = \frac{P}{P_p^{1/2}} \cdot B_2 \dots (3.14)$$

3) 分子は吸着の進行中に解離し, 原子が隣接 site に留まる場合。



このときの吸着速度は

$$V_3 = C_g \cdot \bar{C}_s \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{F_g \cdot f_s} \cdot e^{-\epsilon_1/kT} \dots (3.15)$$

となり, 脱着速度は

$$V'_3 = Ca \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq}}{f_a} \cdot e^{-\epsilon_2/kT} \dots (3.16)$$

となり, 平衡に達したときには

$$\frac{Ca}{\bar{C}_s} = C_g \cdot \frac{f_a}{F_g \cdot f_s} \cdot e^{\epsilon/kT} \dots (3.17)$$

ここで 1) と同様に

$$B_3 = L \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\neq} \cdot F_{gp}}{F_g \cdot f_{ap}} \cdot e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_p)/kT}$$

とおけば, 吸着速度は (3.18) 式によつてあらわされる。

$$V_3 = \frac{P}{P_p} \cdot B_3 \dots (3.18)$$

さて溶鉄の界面反応を問題とするときには毒物の濃度は界面における濃度によつて表わすのが適当と思われる。ところで DAVIES, RIDEAL¹¹⁾ は電解質溶液について拡散電気 2 重層理論とイオンの吸着速度に関する式よりイオンの界面濃度が液相内部の濃度の 2/3 乗に比例することを明らかにした。いま溶鉄の場合にも界面の硫黄や酸素をそれぞれ S^{2-} および O^{2-} とみなし, 彼らの考え

方が成り立つと仮定すれば (3.10) 式, (3.14) 式および (3.18) 式は

$$1) V_1 = B'_1 \cdot P^{1/2} / (\text{wt}\%M)^{2/3} \dots (3.19)$$

$$2) V_2 = B'_2 \cdot P_{N_2} / (\text{wt}\%M)^{2/3} \dots (3.20)$$

$$3) V_3 = B'_3 \cdot P_{N_2} / (\text{wt}\%M)^{4/3} \dots (3.21)$$

となる。これらの式のうち (3.20) 式が Fig. 5, Fig. 8 Fig. 19 および Fig. 20 を最も適切に説明するとみなすことができる。すなわち表面活性成分の濃度がそれぞれ 0.05% S あるいは 0.04% O 以上に達すると窒素吸収速度は溶鉄界面への窒素の吸着速度そのものに律速されるものと考えられる。

このとき硫黄あるいは酸素は界面で単分子層を形成すると考えることができるが, さらに濃度が高くなるにつれてその単分子層に接して次第に集積層をつくると思われる。このような sublayer の考えは KOZAKEVITCH¹²⁾ も取り上げている。

そこで窒素の界面濃度は気相と平衡する濃度 C_s に達しているものとみなして集積層を窒素が拡散する速度 $(dc/dt)_I$ を表わすと

$$\begin{aligned} (dc/dt)_I &= k_I (C_s - C_i) \\ &= k'_I \cdot (F/V) \cdot (C_s - C_i) \dots (3.22) \end{aligned}$$

となる。ただし C_i は集積層-液相境界層界面の濃度, k_I および k'_I は集積層内における速度定数および物質移動係数を表わす。また集積層に隣接する境界層を窒素が拡散する速度 $(dc/dt)_{II}$ は (3.23) 式によつて表わされる。

$$\begin{aligned} (dc/dt)_{II} &= k_{II} (C_i - C) \\ &= k'_{II} \cdot (F/V) \cdot (C_i - C) \dots (3.23) \end{aligned}$$

ただし C は液相内部の濃度, k_{II} および k'_{II} はそれぞれ液相境界層における速度定数および物質移動係数を表わす。これらが定常状態にあるときには $(dc/dt)_I = (dc/dt)_{II}$ となるので

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{1/k'_I + 1/k'_{II}} \cdot \frac{F}{V} \cdot (C_s - C) \dots (3.24)$$

となる。(3.24) 式において

$$1/k'_I + 1/k'_{II} = 1/k' \dots (3.25)$$

ただし k' は実験的に求められる物質移動係数を表わす。

さて純鉄には集積層が存在しないので (3.24) 式において $1/k'_I \approx 0$ とすることができる。したがって吸収速度は

$$dc/dt = k_{II} (C_s - C) \dots (3.26)$$

となる。(3.26) 式において初期速度 $(dc/dt)_{t=0}$ を求め, 初期濃度を近似的に $C_0 \approx 0$ とし, さらに SIEVERTS の法則が成立するとみなすならば

$$(dc/dt)_{t=0} \approx k_{II} C_s = k'_{II} K \sqrt{P_{N_2}} \dots (3.27)$$

となり、純鉄の窒素吸収速度が $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例することになる。

一方、表面活性成分の濃度がきわめて高く、集積層内の窒素の移動が律速過程になるとすると (3.24) 式において $1/k'_{II} \approx 0$ とすることができる。したがって吸収速度は

$$dc/dt = k_I(C_s - C) \quad (3.28)$$

となるが、この場合にも SIEVERTS の法則が成立するならば初期の吸収速度は純鉄の場合と同様に

$$(dc/dt)_{t=0} = k_I \cdot K \sqrt{P_{N_2}} \quad (3.29)$$

となり、吸収速度は $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例することになる。

しかるに (3.25) 式における k'_{II} はいわゆる純鉄の見かけの物質移動係数に等しいものとみなし、前報の Fe-Si 系溶鉄に関する実験値から推定した純鉄の値 $5 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ を使用して (3.25) 式より k'_I の値を求めると、Fig. 22 に示すように k'_I の値は本実験範囲において窒素分圧による影響を受け、(3.29) 式によつて説明することのできる測定濃度範囲はみられない。しかしながら本研究の測定範囲内においては集積層内における窒素の拡散が律速することは認められないが、さらに濃度が増加すればこの過程が律速するようになることも考えられる。

なおここで取り上げた Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄における k'_I の値はそれぞれ Table 1 および Table 2

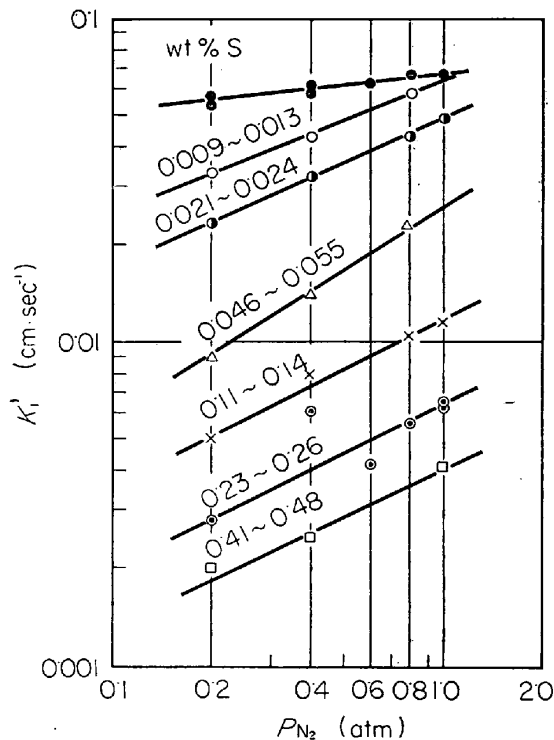


Fig. 22. Relation between k'_I and nitrogen partial pressure, P_{N_2} .

に示した。

4. 溶鉄の窒素吸収速度と表面張力の関係について

4.1 Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度と表面張力との関係について

溶鉄の窒素吸収速度が表面活性成分の挙動に強く依存することが明らかとなったので、さらに窒素吸収速度と表面張力との関係を求めることにした。

いま溶鉄の表面張力におよぼす硫黄や酸素の影響については KOZAKEVITCH ら³⁾の測定値を使用することにしたが彼らの測定温度が必ずしも本実験温度と一致していないので簡単な仮定のもとで補正した。すなわち表面張力の値に対する温度による補正は本来 RAMSAY, SHIELD の式¹²⁾によるべきであるが、補正温度差が比較的小さいので近似的に表面張力は温度の上昇によつて直線的に低下するものとみなし、次の関係式によつて補正した。

$$\sigma = \sigma_M [1 - \alpha(t - t_M)] \quad (4.1)$$

ただし σ は温度 t における表面張力、 σ_M は溶融温度 t_M における表面張力、 α は温度係数でその値は Fe-P 系溶鉄の表面張力におよぼす温度の影響¹³⁾より求めた 4.7×10^{-4} をとつた。

まず温度による補正のデータを必要としない 1550°C における Fe-S 系溶鉄の表面張力 σ と k' の関係 (以後この関係を“ k' - σ 関係”とよぶ。)を示すと Fig. 23 のようになるが、従来同じ系について測定した SCHENCK ら⁶⁾および PEHLKE ら⁹⁾の値についてもそれらの実験条件および窒素吸収曲線より k' の値を計算して図中にプロットした。

一方 Fig. 24 は (4.1) 式により補正した 1600°C の

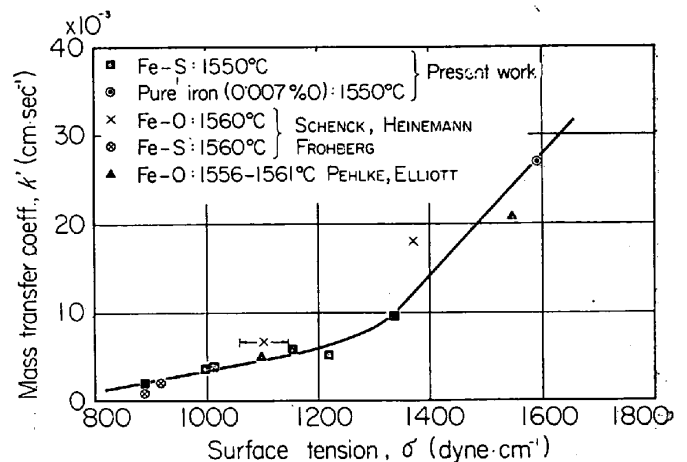


Fig. 23. Relation between apparent mass transfer coefficient and surface tension for liquid iron-sulphur and iron-oxygen melts at 1550°C .

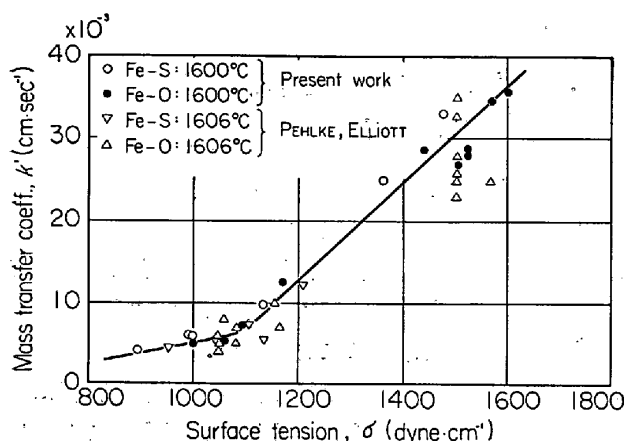


Fig. 24. Relation between apparent mass transfer coefficient and surface tension for liquid iron-sulphur and iron-oxygen melts at 1600°C.

関係を示し、PEHLKE らの測定結果についても同様にプロットした。

Fig. 23 および Fig. 24 から明らかなように見かけの物質移動係数と表面張力との間には硫黄あるいは酸素に無関係に一定の関係が成立し、 k' の値が $1 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以上、つまり表面張力の値の高い範囲においては直線関係が成立する。しかも実験条件が異なるにもかかわらずほかの諸研究者ら⁶⁾⁸⁾ のデータが本実験結果とかなりよく一致していることは興味あることである。

ところで表面張力の高い範囲、すなわち表面活性成分の濃度が稀薄な範囲においては $k'-\sigma$ 関係は直線関係を示すが、これはこの範囲において表面活性成分の吸着 site を占める割合が濃度増加に比例して増加することによると思われる。しかしながら表面活性成分が界面に強く吸着して大部分の吸着 site を占めて一応単分子層を形成するに至ると、それ以上濃度が増加しても毒作用としての効果は弱くなり、この点を境にして $k'-\sigma$ 関係は直線関係を示さなくなるものと考えられる。

4.2 Fe-O-S 系溶鉄の窒素吸収速度と表面張力の関係について

硫黄および酸素が共存する溶鉄の表面張力の測定値は見当たらないので、2, 3 の仮定のもとに導出することにした。まず Fe-S 系溶鉄について GIBBS の吸着式をもとにして表面過剰濃度 Γ を算出すると $0.03\% \text{ S}$ 以上において $12.8 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ に達して一定となるが、この値と $R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$, $T = 1823^\circ \text{K}$ を用いて次のような濃度 C と表面張力 σ の関係を得る。

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{194}{C} \quad (4.2)$$

(4.2) 式を積分すると

$$\sigma = \sigma_{c_1} - \int_{c_1}^{c_2} \frac{194}{C} dc \quad (4.3)$$

となる。ただし σ_{c_1} は濃度 C_1 における表面張力をあらわす。

しかるに KOZAKEVITCH ら³⁾によれば約 $0.07\% \text{ O}$ 以下において表面張力におよぼす酸素の影響は硫黄の約 2.2 倍に等しく、一方本研究においても (2.6) 式および (2.7) 式に示すように窒素吸収速度におよぼす酸素の影響は硫黄の約 2 倍となり、同様な傾向は PEHLKE ら⁸⁾の研究論文にも認められている。

したがって (4.3) 式の C_1 には酸素濃度を 2 倍した値を代入し、 C_2 にはこの値と硫黄濃度を加算した値を代入すれば任意の硫黄および酸素濃度における表面張力の値を求めることができる。このようにして求めた表面張力の値をもとにして Fe-O-S 系溶鉄の $k'-\sigma$ 関係を求めた結果、Fig. 25 に示すように Fe-S 系溶鉄に関する $k'-\sigma$ 曲線上にあり、酸素と硫黄が共存する場合にも両者の関係には本質的な相違はないとみなすことができる。

4.3 溶鉄内における表面活性成分の挙動について

溶鉄表面に集積している硫黄あるいは酸素が S^{2-} あるいは O^{2-} のイオン状態で存在し、またこれに対応して Fe^{2+} が存在すると仮定するならば、いわゆる電気二重層の形成を考慮することができる。

ところで DAVIES ら¹¹⁾はこのような場合について拡散電気二重層理論とイオンの吸着速度に関する式から次のように界面濃度と内部濃度の関係を求めた。

すなわち GOUY-CHAPMAN の理論において溶液内部と界面との電位差 ψ は ϕ が大きいとき次の式によつて近似的に表わされる。

$$\phi \approx \frac{kT}{Ze} \ln \frac{\beta}{A^2 C} \quad (4.4)$$

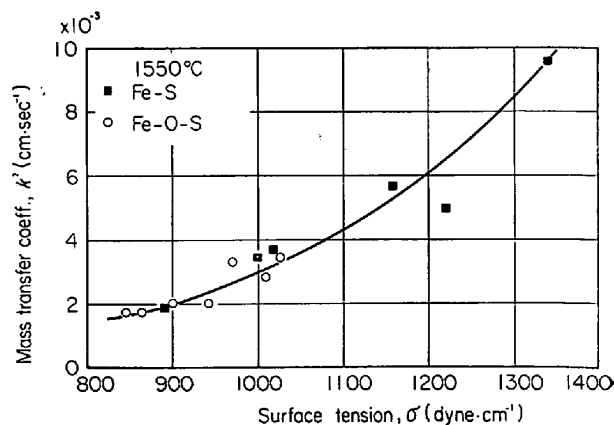


Fig. 25. Relation between apparent mass transfer coefficient and surface tension for liquid iron-sulphur-oxygen melts at 1550°C.

ただし Z は電価数, ϵ は電荷, C は bulk 濃度, β は定数, A は 1 イオン当たりの面積をあらわす. また DAVIES らは吸着および脱着速度が平衡に達したときには

$$\ln \frac{n}{C} = \ln \left(\frac{B_1}{B_2} \right) + \frac{W - Z \epsilon \phi}{kT} \quad (4.5)$$

が成立することを示した. ただし B_1 および B_2 は吸着および脱着速度定数, n は 1 cm^2 当たりのイオン数, W は脱着エネルギーを表わす. (4.4) 式および (4.5) 式より

$$n = \bar{K} \cdot C^{2/3} \quad (4.6)$$

を得る. ただし $\bar{K} = [(B_1/B_2) \cdot (10^{32}/\beta) \exp(W/kT)]^{1/3}$ を表わす.

(4.6) 式は界面濃度が bulk 濃度の $2/3$ 乗に比例することを表わすが, 本研究の場合にもこの関係があてはまるものとすれば, 窒素吸収速度は表面活性成分の界面濃度に反比例するものとみなし, 吸収速度は表面活性成分の bulk 濃度の $2/3$ 乗, すなわち $(\text{wt}\%M)^{2/3}$ に反比例する関係をうる. すなわち (4.6) 式は電解質溶液に対するものであるにもかかわらず, 前述の Fig. 5 および Fig. 8 さらには (2.6) 式および (2.7) 式に示される本研究結果を一応満足するものと考えられる.

5. Fe-C-Cr 系溶鉄の窒素吸収速度について

溶鉄においてみられる表面活性は単に 1 成分による場合ばかりでなく 2 成分の共存によって始めて生ずることもある.

すなわち WHALEN, KAUFMAN, HUMENIK⁹⁾ によれば Fe-C-Cr 系溶鉄の表面張力は特定濃度範囲において Fe-C 系および Fe-Cr 系溶鉄にはみられないかなりの低値を示し, しかもこれが C および Cr 原子の溶鉄表面における正吸着に原因するものとみなされている.

そこで窒素吸収速度におよぼす表面活性の影響を求めするためにその 1 例として 1650°C において 2.3~3.0% C に C 濃度を保持し, Cr 濃度を 14.5%Cr まで変化した溶鉄の窒素吸収速度を測定した結果, Fig. 26 に示すように Cr 濃度の増加に伴い k' の値は小さくなることが認められた. また C 濃度を約 1% C あるいは 4% C に保持し Cr 濃度を 15%Cr まで変化した溶鉄においても同様な結果が得られるが, これらの k' の値と C 濃度および Cr 濃度との関係を示すと Fig. 27 のごとくなる. ただし Fig. 27 の図中の数値は Cr 濃度をあらわす. Fig. 27 によれば k' の値におよぼす両成分の影響はこの濃度範囲に関する限り C よりも Cr のほうが著しいが, このことは WHALEN らも述べているように Fe-C-Cr 系溶鉄の表面活性が C および Cr の相互関係により生ずるとはいえ C の溶鉄界面への集積が Cr 濃度に強

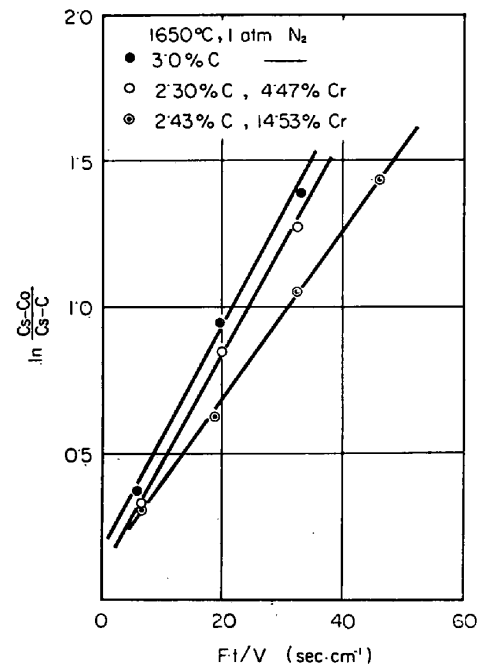


Fig. 26. Effect of chromium on the relation between $\ln[(C_s - C_o)/(C_s - C)]$ and $F \cdot t/V$ for liquid iron-carbon melts (2.30~3.00% C) at 1650°C .

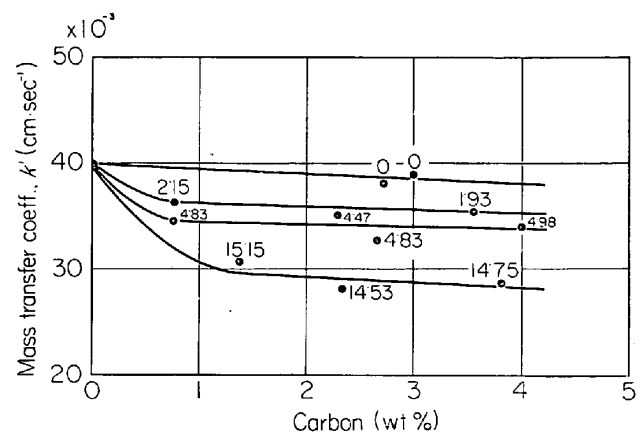


Fig. 27. Apparent mass transfer coefficient in liquid iron-carbon-chromium melts at 1650°C .

く依存していることに起因するものと思われる.

いずれにしても Fe-C-Cr 系溶鉄について求められた k' の値は全体の傾向として表面活性の影響を明らかに受けているとみなすことができるが, これが窒素の吸着解離を妨害するいわゆる毒作用によるものか, またこの場合の窒素吸収機構が Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄と同じものかはいまだ明らかでない.

6. 窒素吸収過程における活性化エネルギーにおよぼす酸素の影響について

Fig. 28, Fig. 29 および Fig. 30 は $1550^\circ\text{C} \sim 1750^\circ\text{C}$ の温度範囲において種々の酸素濃度を持つ溶鉄の窒

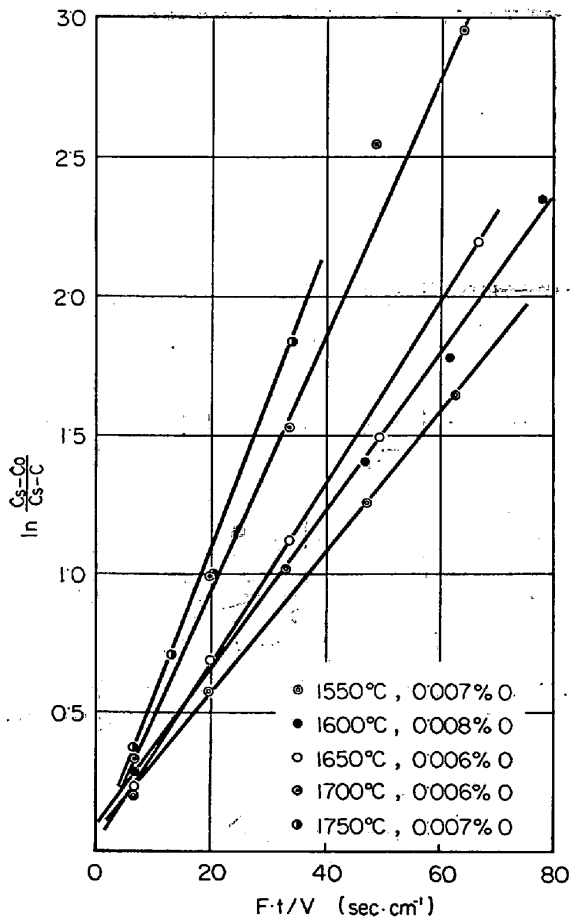


Fig. 28. Effect of temperature on the apparent mass transfer coefficient for iron-oxygen melts (0.006~0.008% O).

素吸収速度におよぼす温度の影響を示す。これらの測定結果より活性化エネルギーを求めると Fig. 31 に示すように酸素濃度の増加とともに活性化エネルギーの値は明らかに増大し、この値を PEHLKE ら⁸⁾の測定結果と比較すると Fig. 32 に示すように両者には大きな相違は認められない。しかも Fig. 32 において本実験値を外挿して酸素の低い領域、たとえば約 0.001% O に相当する活性化エネルギーの値は 10~20 kcal/mol となり、一般にいわれているように溶鉄中における拡散の活性化エネルギーの order に近い。しかしながら高酸素濃度領域においては活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーと比較し数倍も大きい。これは鉄原子が適当な原子間距離を保持したときに窒素の吸着が生ずるものとみなすならばそれに要するエネルギーに相当すると考えられる。

一方 PEHLKE らは高酸素領域における活性化エネルギーの値が FeO の生成エネルギーに近いことに注目し、酸素が吸着 site を窒素にあげわたすと考えている。その手段が鉄原子の移動によるか、あるいは酸素原子の吸着 site のあげわたしによるとしても、活性化エネルギー

の主要部分は窒素の吸着に適した界面状況の形成に必要なエネルギーと思われる。

7. 結 言

表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度を測定して次の結果を得た。

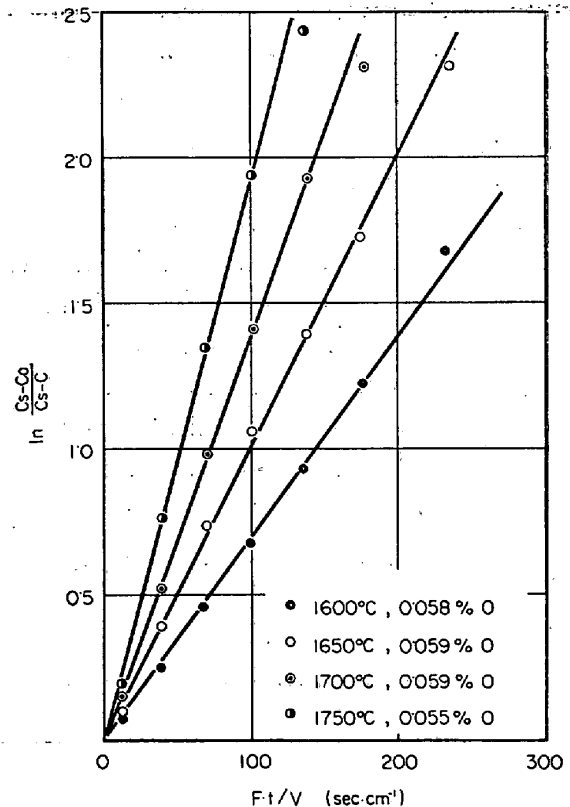


Fig. 29. Effect of temperature on the apparent mass transfer coefficient for iron-oxygen melts (0.055~0.059% O).

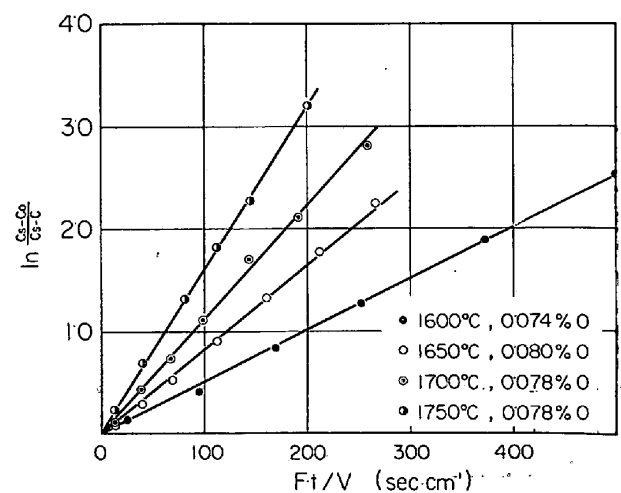


Fig. 30. Effect of temperature on the apparent mass transfer coefficient for iron-oxygen melts (0.074~0.080% O).

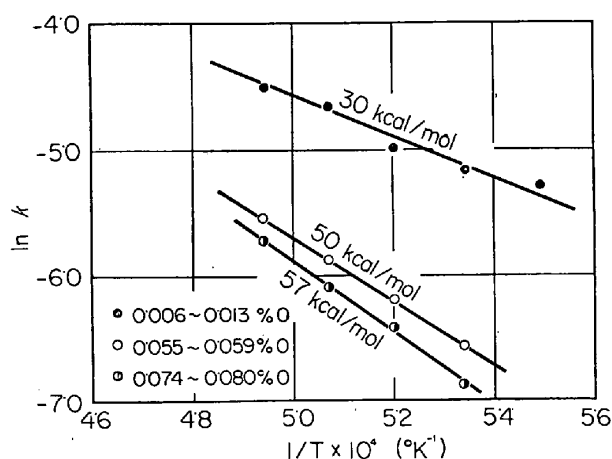


Fig. 31. Relation between $\ln K$ and $1/T$ for liquid iron-oxygen melts.

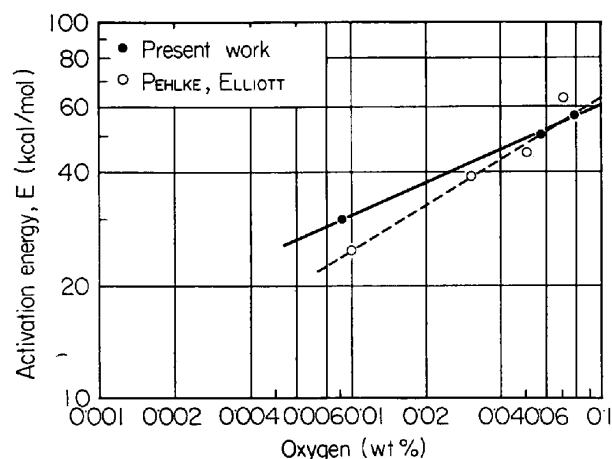


Fig. 32. Effect of oxygen on the activation energy for nitrogen absorption.

(1) 表面活性成分である硫黄および酸素は窒素吸収速度を著しく低下し、それぞれ約 0.05% S 以上および 0.04% O 以上において吸収速度が $\sqrt{P_{N_2}}$ というよりもむしろ P_{N_2} に比例し、かような溶鉄の窒素吸収速度は窒素の溶鉄界面への吸着速度によって律速されるとみなすことができる。また表面活性成分の界面濃度がそれぞれ FeS あるいは FeO に相当する濃度に達するとともに吸収速度は濃度の $2/3$ 乗、 $(wt\%M)^{2/3}$ に反比例する。結局吸収速度は

Fe-S 系溶鉄;

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = 0.22 \times 10^{-4} \cdot \frac{P_{N_2}}{(wt\%S)^{2/3}}$$

Fe-O 系溶鉄;

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = 0.12 \times 10^{-4} \cdot \frac{P_{N_2}}{(wt\%O)^{2/3}}$$

となる。

(2) Fe-O-S 系溶鉄の窒素吸収速度を測定した結果共存によって一層吸収速度が低下し、表面活性の効果は

互いに付加的なものと思われる。

(3) 表面活性成分は溶鉄界面において窒素の吸着解離を妨害する毒物として作用するものとみなし、絶対反応速度論の立場より究明した結果、窒素吸収速度が窒素分子そのものの吸着速度に律速されるとみなすことが妥当と思われた。

(4) 窒素吸収速度が $(wt\%S)^{2/3}$ あるいは $(wt\%O)^{2/3}$ に反比例するという測定結果は硫黄および酸素をそれぞれ S^{2-} あるいは O^{2-} として電気二重層の立場より説明することができる。

(5) 見かけの物質移動係数 k' と表面張力 σ の関係は表面活性成分の濃度が稀薄なとき、硫黄あるいは酸素には無関係に直線関係を示す。

(6) Fe-C-Cr 系溶鉄において求められた k' の値は炭素共存のもとでクロム濃度の増加とともに表面活性の影響を受けて低下することが認められるが、窒素吸収機構が Fe-S 系あるいは Fe-O 系溶鉄と同様であるかどうかは明らかでない。

(7) 窒素吸収過程における活性化エネルギーは酸素濃度の低下に伴って低下し、約 0.001/%O において 10~20 kcal/mol になりいわゆる拡散の活性化エネルギーの値に近づく傾向を示す。

なお本研究において多くの有益なるご助言を賜りました名古屋大学工学部森一美教授を始め本学内外の多くの方々に対し謝意を表します。また本研究の遂行にあたりその一部を担当された稲垣彰、前田孝、宮本登、古山富也、尾内武男工学士ならびに名古屋大学大学院岡村正義氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 長, 井上: 鉄と鋼, 53 (1967) 12,
- 2) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 3) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém Scient., Rev. Mét., 58 (1961), p. 517
- 4) W. A. FISHER and A. HOFEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 215
- 5) ibid: 33 (1962), p. 583
- 6) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and H. HEINEMANN: ibid, 33 (1962), p. 593
- 7) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém Scient., Rev. Mét., 60 (1963), p. 143
- 8) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1963), p. 844
- 9) T. J. WHALEN, S. M. KAUFMAN and M. HUMENIK: Trans. Amer. Soc. Metals., 55 (1962), p. 778
- 10) H. EYRING: 絶対反応速度論, 物理学叢書, 吉岡書店

11) J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL: *Interfacial Phenomena*, (1963)

13) J. F. ELLIOTT et al.: *Thermochemistry for Steelmaking*, (1960)

12) 宮崎正蔵: 物理化学概説, 槇書店

メスバウアー効果を用いた鉄炭素マルテンサイト

およびその焼戻過程の研究*

井野博満**・守屋 健***・藤田英一****

Mössbauer Effect Study of the Iron-Carbon Martensite and Its Tempering Process

Hiromitsu INO, Takeshi MORIYA and Eiichi FUJITA

Synopsis:

We have measured the Mössbauer effect of ^{57}Fe in iron-carbon martensite and its change after tempering. The resonant absorption spectrum in martensite was resolved into several components arising from iron atoms, which are the 1st, 2nd, 3, 4th neighbors to the carbon atoms and remnant iron atoms. A carbon atom causes localized changes of electronic states of the surrounding iron atoms, especially affecting the 1st nearest neighboring iron atoms.

The internal magnetic field at nuclei of the 1st neighbors is 265 KOe, which is far less than 330 KOe of pure iron. Variation of the isomer shift and appearance of a large positive quadrupole effect were also observed. It is suggested from the Mössbauer measurement that the bonding between the carbon atoms and the 1st neighboring iron atoms in martensite may be accompanied, possibly, by the covalent admixture of wave functions.

Internal magnetic fields and isomer shifts of the 2nd and 3, 4th neighbors also deviate slightly from those of pure iron, but the sign of the deviation is opposite to those of the 1st neighbors. Their quadrupole effects were nearly zero, which means that the positive charge of the carbon ion is almost screened out within a distance of the order of $2\text{\AA}$ by the additional electron clouds.

The localized nature of the effect of the carbon atom permits a parallel discussion between the iron-carbon martensite and the α -solid solution.

From the changes of the Mössbauer spectrum after tempering of martensite, we have concluded that the bonding between the carbon atoms and the iron atoms in the coherent ϵ -carbide formed at the stage I is essentially the same as the bonding in the martensite or the α -solid solution.

We have also evidence that the χ -carbide is formed at the stage IIIa of tempering, the formation of which has not been fully proved in the previous x-ray or magnetic measurements. The mean internal magnetic fields after the heat treatments change from 194 KOe due to mainly χ -carbide (at 220°C) to 208 KOe due to cementite (at 520°C).

The reduction of the internal field of the 1st neighboring iron atom in various Fe-C systems, irrespective of their crystal structure such as the solid solution, the ϵ -phase, the χ -phase, the θ -phase (cementite), is roughly proportional to the number of their nearest neighboring carbon atoms. Decreases in the internal field of an iron atom per carbon atom are about 60 KOe. These localized and additive behaviors suggest that the bonding nature between the carbon atoms and the neighboring iron atoms in the above structures can be understood on a common ground.

(Received 12 Oct. 1967)

* 昭和42年4月本会講演大会討論会にて講演 昭和42年10月12日受付(依頼論文)

** 大阪大学基礎工学部 工博 *** 大阪大学基礎工学部 **** 大阪大学基礎工学部 理博