

(69) 表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度について

京都大学工学部
富士製鉄工博 益 利貞
○伊藤秀雄

1. 緒言

純粋な溶鉄における窒素吸収反応の律速段階は溶鉄内の物質移動過程であることが一般に認められているが、酸素あるいは硫黄などの表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収反応の律速段階については諸説がある。ここでは、次のような仮定に基づいて、窒素吸収速度に対する表面活性成分濃度や気相中の窒素分圧の影響を統一的に説明することを試みた。

仮定：(1) 窒素吸収反応の律速段階は、表面活性成分の濃度にかかわらず、溶鉄中の物質移動過程である。(2) 吸着平衡は全て Langmuir の式で表わされる。また、表面活性成分と窒素の吸着場所は区別できないので、吸着率は多元系の吸着式で表わさなければならない。(3) 表面活性成分が吸着し占有している溶鉄表面は窒素の物質移動に対して有効界面積とはなり得ない。

2. 反応速度式の検討

仮定により、窒素の物質移動の有効界面積は次の式で表わされる。

$$F_{eff} = F(1 - \theta_x) = F(1 + K_N P_{N_2}^n) / (1 + K_x C_x + K_N P_{N_2}^n) \quad (1)$$

F_{eff} : 有効界面積, F : 界面積, θ_x : 表面活性成分 X の吸着率, K_x , K_N : 吸着係数, C_x : 表面活性成分 X の溶鉄中における濃度, P_{N_2} : 気相中の窒素分圧, n : 次数

いま、われわれが測定しようのは、 $(1 - \theta_x)$ 項すなわち有効界面積率の変化を含んだ見かけの反応速度であり、これは有効界面積率に比例するから、次の式が求められる。

$$k = k^0(1 - \theta_x) = k^0(1 + K_N P_{N_2}^n) / (1 + K_x C_x + K_N P_{N_2}^n) \quad (2)$$

k : 見かけの物質移動係数 k^0 : 真の物質移動係数

$$\therefore 1/k = 1/k^0 \{1 + K_x C_x / (1 + K_N P_{N_2}^n)\} \quad (3)$$

すなわち、 k の逆数は C_x の一次式で表わされる。これを $1/k = A + B \cdot C_x$ と書かえれば、 $A = 1/k^0$, $B = K_x / \{k^0(1 + K_N P_{N_2}^n)\}$ が得られ、さらに、勾配 B の逆数と窒素分圧の関係は次の式で示される。

$$1/B = k^0(1 + K_N P_{N_2}^n) / K_x \quad (4)$$

(4) 式を $1/B = A' + B' \cdot P_{N_2}^n$ と書けば $A' = k^0 / K_x$, $B' = k^0 K_N / K_x = A' \cdot K_N$ である。これらをまとめると、表面活性成分の影響を表わす基本式すなわち (2) 式の各項は、 C_x および P_{N_2} をいろいろ変化させた実験結果から次のように求められる。

$$k^0 = 1/A, K_x = k^0 / A' = 1/AA', K_N = B'/A' \quad (5)$$

3. 表面活性成分濃度の影響

上記の方法を長および井上の Fe-S 系および Fe-O 系についての 1600°C における実験結果に適用したところ、(2) 式の関係がほぼ成立することが確かめられた。また、次数 $n = 1$ とすれば (4) 式の関係も成立した。この結果から、窒素吸収反応に関する前記の仮定はほぼ妥当なものと考えられる。長らの実験結果からは吸着係数として次の数値が得られた。 $K_0 = 309$, $K_S = 107$, $K_N = 2.31$

図 1 に酸素濃度と有効界面積率との関係を示す。表面活性成分の影響は低濃度の範囲で特に著しいことがわかる。

1) 長隆郎, 井上道雄; 鉄と鋼, 54(1968)1, P. 19

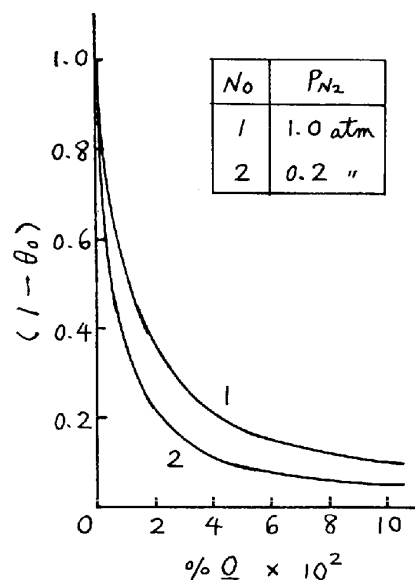


図 1. 有効界面積率と表面活性成分濃度との関係 (1600°C)
(θ_0 : 酸素のしめる被覆率)