



入門講座

材料技術研究者のための反応速度論-2

溶鉄/ガス界面における窒素の溶解・脱離反応速度と反応速度に及ぼす合金元素の影響

Dissolution and Desorption Reaction Rate of Nitrogen at Molten Iron/Gas Interface and Effect of Solutes in Molten Iron on the Reaction Rate

中里英樹

Hideki Ono-Nakazato

三木貴博

Takahiro Miki

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻 助教授

東北大学 大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻 助手

1 はじめに

熔融金属への2原子分子ガスの溶解として、水素、窒素、酸素などの溶解が挙げられるが、その中でも特に溶鉄中への窒素の溶解に関してはもっとも数多くの研究がなされており、反応の律速段階や溶解と脱離速度の関係など反応速度について学習するのに適している。今回は溶鉄と窒素の反応速度を題材にして、ガス-メタル間の反応速度について説明する。

例えば、溶鉄と窒素間の化学反応速度に関して合金元素であるクロムの影響を考えると、溶鉄中クロム濃度の上昇に伴って窒素の溶解反応速度は大きくなり、脱離反応速度は小さくなることが知られている。クロムは窒素と親和力が強く、溶鉄中窒素の活量係数を下げる元素なので、窒素は溶鉄中へ溶解しやすくなり、また脱離しにくくなると考えれば直感的にもわかりやすい自然な結論である。一方、前回¹⁾に説明したように正方向と逆方向の速度定数(それぞれ k_f 、 k_b)は平衡定数 K によって $K = k_f/k_b$ の関係により結びつけられる。すなわち、どちらかの速度定数を測定すれば、平衡定数を用いて逆反応の速度定数を算出できる。これによると、 $K = k_f/k_b$ の関係から片方の速度定数が大きくなると反対方向の速度定数も大きくなり、例えば、溶解反応の速度定数が大きくなると脱離反応の速度定数も大きくなることを意味している。これらは、脱離反応速度が本来溶鉄中窒素活量に依存するところを、慣例的に窒素濃度に対する2次反応として表し速度定数を定義しているために生じており矛盾はないが、このために溶鉄中からの窒素の脱離反応速度に及ぼす合金元素の影響について、溶鉄中窒素の活量係数に及ぼす合金元素の影響のみを考えればよいと誤解されている方も少なくない。今回は、溶鉄と窒素間の化学反応速度に関して溶解と脱離反応の速度定数の変換を具体的に行うことを通して、反応速度に及ぼす合金元素の影響について説明する。

2 溶鉄中窒素の脱離反応速度式

前回、熔融金属への気体中単原子分子 X の吸収反応($X(g) \rightarrow \underline{X}$)、放出反応($X(g) \leftarrow \underline{X}$)の速度に関する1) ガス側 X の物質移動、2) 気/液界面における化学反応、3) 液側 X の物質移動の3つの過程を含む総括反応速度式を導出した¹⁾。これに習い、2原子分子である窒素について、溶鉄からの脱窒素反応に関する総括反応速度式の導出を行う。メタル/ガス界面におけるN濃度及び N_2 分圧のプロファイルを図1に示す。脱窒素反応($2N \rightarrow N_2(g)$)の各過程での速度流束 N [$mol/(s \cdot m^2)$]は、下記の通り表される。

(1) 液相中物質移動

$$N_L = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_L (C_{N_2}^L - C_{N_2}^i)$$

$$= k_L \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\text{mass \% N}] - [\text{mass \% N}]_i) \dots\dots (1)$$

(2) 気/液界面における化学反応

$$N_C = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} (k_b [\text{mass \% N}]_i^2 - k_f P_{N_2,i})$$

$$= k_b \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\text{mass \% N}]_i^2 - K P_{N_2,i}) \dots\dots\dots (2)$$

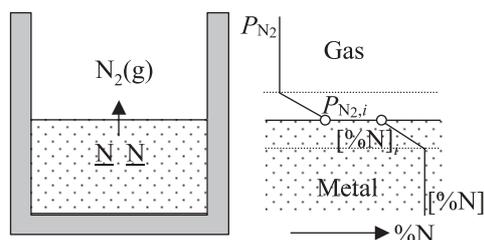


図1 メタル/ガス界面におけるN濃度及び N_2 分圧のプロファイル

(3) 気相中物質移動

$$N_G = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_G (C_{N_2}^i - C_{N_2}^G) = \frac{k_G}{RT} (P_{N_2,i} - P_{N_2}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、状態方程式より $P_{N_2} = C_{N_2} \cdot RT$ 、窒素の溶解反応 $(N_2(g) \rightarrow 2N)$ の平衡定数 K について、

$$K = \frac{k_f}{k_b}$$

の関係を用いた。定常状態では、(1), (2), (3) 式で表される各過程の速度が等しく、総括反応速度 N について以下の式が成り立つ。

$$N = N_L = N_C = N_G \dots\dots\dots (4)$$

(1) ~ (4) 式から、界面における値である $[\text{mass \% N}]_i$, $P_{N_2,i}$ を消去すると、以下の式が得られる²⁻⁴⁾。

$$N = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_L \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} \left([\text{mass \% N}] + \alpha/2 - \sqrt{\alpha [\text{mass \% N}] + (\alpha/2)^2 + KP_{N_2}} \right) \dots\dots\dots (5)$$

$$\alpha = k_L \left(\frac{1}{k_b} + \frac{1}{k_G} \frac{\rho_L RTK}{100M_{N_2}} \right) \dots\dots\dots (6)$$

$$dn_{N_2} = -\rho_L V \frac{d[\text{mass \% N}]}{100M_{N_2}}$$

の関係より、 dn_{N_2} を $d[\text{mass \% N}]$ に変換すると以下の式が得られる。

$$N = \frac{1}{A} \frac{d[\text{mass \% N}]}{dt} = -\frac{k_L}{V} \left([\text{mass \% N}] + \alpha/2 - \sqrt{\alpha [\text{mass \% N}] + (\alpha/2)^2 + KP_{N_2}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

上式が溶鉄からの脱窒素反応に関する総括反応速度式である。また、各過程が律速段階の場合の速度式は以下の通りとなる。

(1) 液相中物質移動律速

$$N = \frac{1}{A} \frac{d[\text{mass \% N}]}{dt} = -\frac{k_L}{V} \left([\text{mass \% N}] - \sqrt{KP_{N_2}} \right) \dots\dots\dots (8)$$

(2) 化学反応律速

$$N = \frac{1}{A} \frac{d[\text{mass \% N}]}{dt} = -\frac{k_b}{V} ([\text{mass \% N}]^2 - KP_{N_2}) \dots\dots\dots (9)$$

(3) 気相中物質移動律速

$$N = \frac{1}{A} \frac{d[\text{mass \% N}]}{dt} = -\frac{k_G}{RTV} \left(\frac{[\text{mass \% N}]^2}{K} - P_{N_2} \right) \dots\dots\dots (10)$$

(8) ~ (10) 式から、前回に述べた通り、律速段階が何であろうと速度式には必ず平衡定数 K が含まれ、物質移動が律速であっても、総括の速度は熱力学平衡に依存することがわかる。

3 溶解と脱離の化学反応速度定数の変換

正方向と逆方向の化学反応速度定数は、 $K = k_f/k_b$ の関係により結びつけられる。すなわち、平衡定数が既知であれば、どちらかの化学反応速度定数を測定することで逆反応の速度定数を算出できる。溶鉄中窒素の脱離の化学反応速度定数から溶解の化学反応速度定数の導出について、例題を通して具体的に説明する。

例題1：溶鉄中窒素の脱離の化学反応速度定数 k_b は 1873K において $0.06 \text{ m} / (\text{s} \cdot \%)$ である。溶鉄中への窒素の溶解の化学反応速度定数 k_f [$\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$] を求めなさい。必要に応じて、以下の値を用いること。

- $N_2(g) = 2N$ (mass %, in Fe)
- 平衡定数⁵⁾ : $\log K = -1036/T - 2.13$
- 溶鉄の密度 : $\rho_L = 7 \times 10^3 \text{ (kg/m}^3)$
- 窒素の分子量 : $M_{N_2} = 28$

解答：まず、脱離の化学反応速度定数の単位を以下のように換算する。

$$k_b = 0.06 \text{ m} / (\text{s} \cdot \%) = 0.06 \rho / (M_{N_2}/10^3) \text{ mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \%)$$

$$K = \frac{k_f}{k_b} \text{ より、}$$

$$k_f = k_b K = 0.06 \cdot 7 \cdot 10^3 / (28/10^3) \cdot 10^{(-1036/1873 - 2.13)} = 31 \text{ (mol} \cdot \%) / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}) = 0.31 \text{ mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$$

このように、速度定数の単位に注意して計算を行えば、平衡定数を用いて溶解と脱離の速度定数は換算できる。

4 化学反応速度に及ぼす合金元素の影響

化学反応律速の脱窒素反応式は次の式で表される。

$$\frac{d[\text{mass \% N}]}{dt} = -k_b \frac{A}{V} ([\text{mass \% N}]^2 - KP_{N_2})$$

$$= -k_b \frac{A}{V} [\text{mass \% N}]^2$$

($P_{N_2} = 0$ の場合)(11)

(11) 式に示すように、溶鉄からの窒素の脱離反応の化学反応速度は、一般に溶鉄中窒素濃度に対する2次反応として表され、脱離反応の速度定数 k_b が定義されている。しかしながら、反応の駆動力は、本来溶鉄中窒素濃度ではなく窒素活量であり、厳密には脱離の化学反応速度は溶鉄中窒素活量の2乗に比例する。このことを考慮して、速度式を溶鉄中窒素活量に対する2次反応として表したときの脱離反応の速度定数 k'_b を定義すると、(11) 式は (12) 式で表され、(13) 式の関係を得る。

$$-\frac{V}{A} \frac{d[\text{mass \% N}]}{dt} = k'_b a_N^2 = k'_b f_N^2 [\text{mass \% N}]^2$$

$$= k_b [\text{mass \% N}]^2 \text{(12)}$$

$$k_b = k'_b f_N^2 \text{(13)}$$

(13) 式より、純鉄の場合は、溶鉄中Nが十分希薄でありヘンリー（希薄溶液）基準の活量において $f_N = 1$ とおけるため、 $k_b = k'_b$ となるが、一般には、脱離反応の速度定数 k_b は、溶鉄中窒素の活量係数に依存する。したがって、Fe-M合金の場合、窒素の活量係数におよぼす合金元素Mの影響を考慮する必要がある。(13) 式において、 k'_b が合金元素の影響を受けず、 $k'_b = k'_b(\text{pure iron})$ が成り立つと仮定すれば、Fe-M合金に対する脱離反応の速度定数 $k_b^{(\text{Fe-M})}$ に対して、

$$\log k_b^{(\text{Fe-M})} = \log k_b^{(\text{pure iron})} + 2 \log f_N \text{(14)}$$

の関係を得る。溶鉄中窒素の活量係数に及ぼす合金元素の影響は、図2に示すように多くの元素に対して知られている⁶⁾ ので、これらの熱力学データに基づき窒素の活量係数を評価すれば、(14) 式から速度定数の合金元素濃度依存性を表すことができることになる。溶鉄中からの窒素の脱離反応速度定数のCr, C濃度依存性を図3に示す。溶鉄中窒素の活量係数に及ぼすCr, Cの影響を表す熱力学データ $f_N^{\text{Cr}}, f_N^{\text{C}}$ を用いて、(14) 式の実線を描き、また、Ban-yaら⁷⁾ により測定された脱離速度定数の値を併せて示している。図3より、実線とプロットの値は概ね一致しており、窒素の活量係数を評価することにより、速度定数に及ぼす合金元素の影響をおよそ把握できることがわかる。これが事実であれば、仮定し

た $k'_b = k'_b(\text{pure iron})$ が成り立ち、反応速度に及ぼす合金元素の影響については溶鉄中窒素の活量係数を考慮すればよく、直接測定する必要はないことになるが本当であろうか。それについて考察するために、図3にプロットされている脱離速度定数を $K = k_f/k'_b = k_f f_N^2/k'_b$ の関係から溶解の速度定数に換算した値を図4に示す。図4には同位体交換反応法により、溶鉄表面における窒素の吸着解離反応速度を直接測定して得た窒素の溶解反応の速度定数のCr濃度依存性⁸⁾ も合わせて示している。図4より、脱離速度定数を溶解速度定数に換算した値と同位体交換反応法により直接測定された値は良く一致

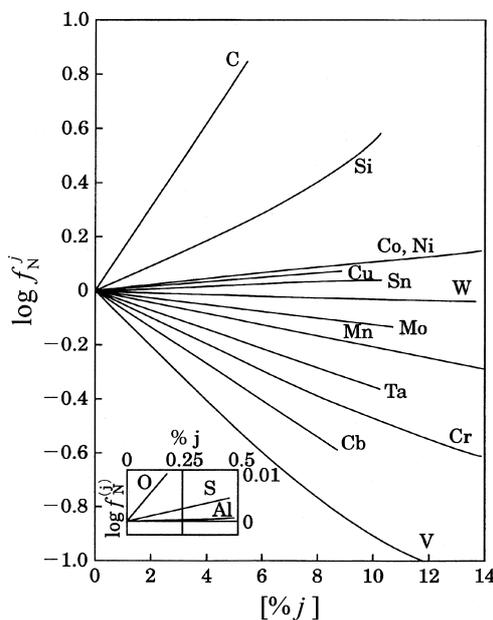


図2 溶鉄中窒素の活量係数に及ぼす合金元素の影響

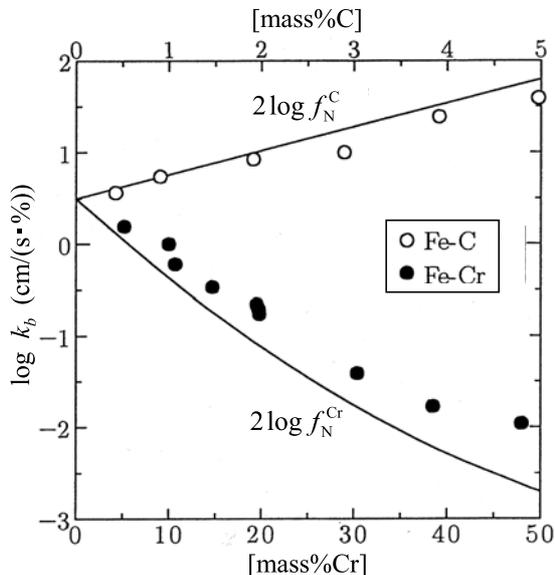


図3 1873Kにおける溶鉄中窒素の脱離反応速度定数におよぼすCr, Cの影響

しており、溶解の速度定数はCr濃度の上昇とともに増大していることがわかる。もし $k_b = k_b^{(\text{pure iron})}$ が成り立つのであれば、溶解反応の速度定数 k_f は合金元素の種類、濃度にかかわらず一定となるはずである。このことから、図3においてCrの影響を表している実線と黒プロットにずれがみられるのは、測定誤差などではなく、ガス/メタル界面における窒素の化学反応速度に及ぼすCrの影響が表れているためといえる。図4において、Cの影響はあまり大きくないが、 k_f はC濃度の増大とともに若干減少していることがわかる。すなわち、一般に k_f の値は合金元素Mの種類、濃度によって変化し、 $k_b \neq k_b^{(\text{pure iron})}$ である。このことは、溶鉄表面で、窒素が吸着・解離して化学反応が起こっており、その反応サイトの提供に合金元素が関与していることを考えれば、当然のことである。以上のことから、化学反応速度に及ぼす合金元素の影響については、以下のように述べるができる。「合金元素は、溶鉄中窒素の活量係数と界面における化学反応速度の双方に影響を及ぼす。窒素の溶解反応の速度定数 k_f には化学反応速度におよぼす影響のみが表れ、一方、脱離反応の速度定数 k_b には、活量係数と化学反応速度に及ぼす両方の影響が表れる。窒素と親和力の強い元素は、溶鉄中窒素の活量係数を下げ、化学反応速度を大きくする。したがって、窒素の溶解反応の速度定数は大きくなる。一方、脱離反応の速度定数は、溶鉄中窒素の活量係数が下がることにより速度定数が小さくなる効果と化学反応速度が大きくなる効果合わせたものとなる。一般に、活量係数の影響の方が大きく、窒素と親和力の強い元素は、脱離反応の速度定数を小さくする。」

以上のことから、化学反応速度に及ぼす合金元素の影響をみるには、溶解反応の速度定数に及ぼす影響についてみる方

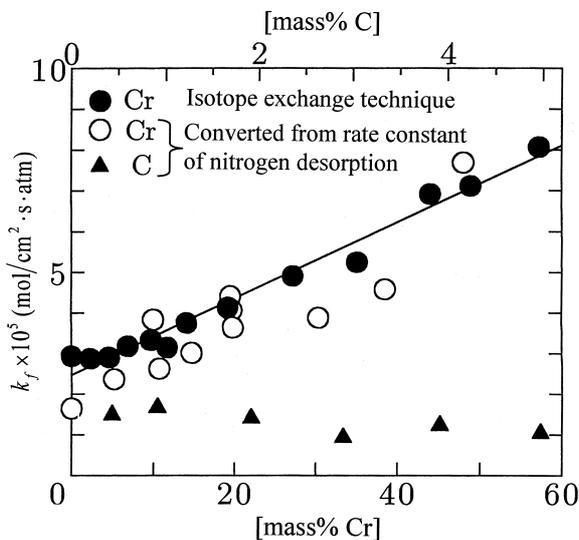


図4 1873Kにおける溶鉄中窒素の溶解反応速度定数におよぼすCr, Cの影響

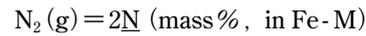
がわかりやすい。これまでに測定されている溶解反応の速度定数に及ぼす合金元素の影響を、図5に示す⁸⁻¹¹⁾。図5の縦軸は、溶解反応の速度定数を純鉄に対する速度定数で除した値であり、1より大きな値をとる元素は窒素の溶解反応を促進する元素、1より小さい値をとる元素は窒素の溶解反応を妨げる元素で、その効果が図の傾きからわかる。

次に、Fe-M合金における窒素の溶解反応の速度定数と脱離反応の速度定数の変換 ($k_f \rightarrow k_b$ 変換) について、例題を通して説明する。

例題2：溶融Fe-5 mass%Si合金中窒素の溶解の化学反応速度定数 k_f は1873Kにおいて $0.10 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ である。 k_b の値を求めなさい。

解答：まず、溶解の化学反応速度定数 k_f の単位を以下のように換算する。

$$k_f = 0.10 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}) \\ = 0.10 \cdot (M_{N_2}/10^3)/\rho \cdot 100 \text{ (m}\cdot\text{\%)} / (\text{s} \cdot \text{atm})$$



$$K = \frac{f_N^2 [\%N]^2}{P_{N_2}} = \frac{f_N^2 k_f}{k_b} \text{ より、}$$

$$k_b = \frac{f_N^2 k_f}{K}$$

また、

$$\log f_N = \log f_N^{\text{Si}} = 0.24 \text{ (図2より)}$$

以上より、

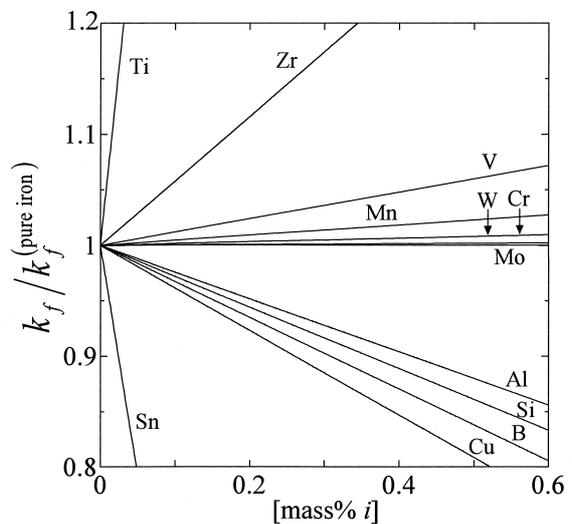


図5 溶鉄中への窒素の溶解反応の速度定数におよぼす合金元素の影響

$$\begin{aligned} \log k_b &= \log k_f + 2\log f_N - \log K \\ &= \log (0.10 \cdot 28 / 10^3 / (7.0 \cdot 10^3) \cdot 100) \\ &\quad + 2 \cdot 0.24 - (-1036 / 1873 - 2.13) \\ &= -1.23 \\ k_b &= 6.2 \times 10^{-2} \text{ m / (s} \cdot \%) \end{aligned}$$

Siは溶鉄中窒素の活量係数を増大させ、界面における化学反応速度を減少させる元素である。5 mass % Siの添加により、溶解反応の速度定数は、純鉄の場合の0.31 mol / (m² · s · atm) から0.10 mol / (m² · s · atm) に減少する。脱離反応の速度定数は、活量係数の変化の影響の方が大きく、純鉄の場合の0.06 m / (s · %) から6.2 × 10⁻² m / (s · %) へ上昇するが、その差は小さい。

このように、界面の化学反応速度の大小は溶鉄中における窒素と合金元素の親和力と相関がある。溶鉄中窒素と合金元素間の相互作用係数と溶解反応の速度定数を変化させる程度の大きさ(図5の直線の傾き)の相関を図6に示す。図6より、一般に相互作用係数が正で値が大きいほど速度定数を小さくし、負で絶対値が大きいほど速度定数を大きくする傾向があることがわかる。しかしながら、相互作用係数の値から速度定数が変化する程度の大きさを定量的に予測することは難しい。この点について、著者らは、溶鉄表面における合金元素濃度を考慮したモデルを提案して定量的な予測を試みている^{10,11)}が、未だ十分ではなく、現状では添加元素の影響を正確に把握するためには各元素ごとに実測することが必要である。

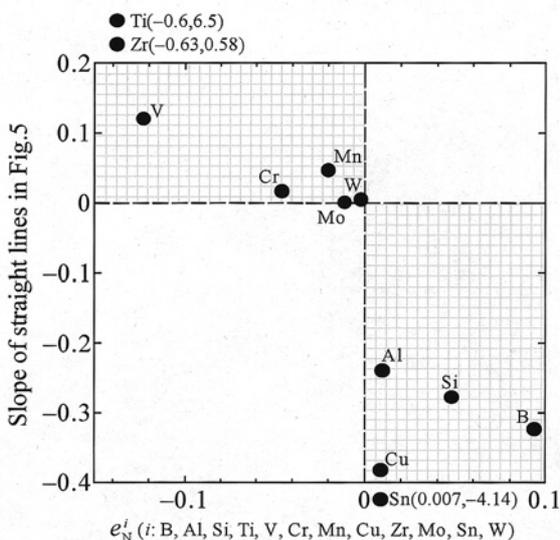


図6 溶解反応の速度定数の合金元素の影響による変化量と窒素と合金元素間の相互作用係数の関係

5 おわりに

今回は、ガス-メタル間の反応速度について、溶鉄中窒素の溶解・脱離反応速度を題材にして、反応の律速段階、溶解反応と脱離反応の速度定数の関係ならびに合金元素の影響について説明した。溶鉄中窒素の溶解・脱離反応速度に及ぼす合金元素の影響は多くの系で実測されており、その理解も進んでいる。しかしながら、熱力学データとの定性的な一致はみられるものの、定量的には未だ十分に説明できるには至っておらず、今後の課題が残っている。また、溶鉄中窒素の溶解・脱離反応速度に及ぼす添加元素の影響に関して、今回はあえて触れなかったが、溶鉄表面の吸着サイトを占有することによって反応を妨げる表面活性元素(O, S, Se, Teなど)の影響の方が今回紹介した合金元素の影響よりもはるかに大きい。表面活性元素は、微量で反応速度を著しく減少させ、ガス-メタル間の反応速度を考える上では非常に重要である。これに関しては教科書などに既に多くの記述がある¹²⁻¹⁴⁾ので、それらを参考にして頂きたい。

参考文献

- 1) 三木貴博, 中里英樹: ふえらむ, 11 (2006) 9, 573.
- 2) T. Harada and D. Janke: Steel Res., 60 (1989), 337.
- 3) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 坂倉勝利: 鉄と鋼, 73 (1987), 1559.
- 4) 平沢政広: ふえらむ, 3 (1998) 12, 872.
- 5) Steelmaking Data Sourcebook: The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY, (1988), 21, 217.
- 6) 萬谷志郎: 鉄鋼製錬, (社) 日本金属学会, (2000), 74.
- 7) S. Ban-ya, F. Ishii, Y. Iguchi and T. Nagasaka: Metall. Trans. B, 19B (1988), 233.
- 8) H. Ono, K. Morita and N. Sano: Metall. Mater. Trans. B, 26B (1995), 991.
- 9) K. Morita, T. Hirosumi and N. Sano: Metall. Mater. Trans. B, 31B (2000), 899.
- 10) H. Ono-Nakazato, T. Koyama and T. Usui: ISIJ Int., 43 (2003), 298.
- 11) H. Ono-Nakazato, Y. Dohi, D. Yamada and T. Usui: ISIJ Int., 46 (2006), 1306.
- 12) 井上道雄: 金属製錬反応速度, (社) 日本金属学会, (1972), 77.
- 13) G.R. Belton: Metall. Trans. B, 24B (1993), 241.
- 14) 永田和宏, 加藤雅治編: 解いてわかる材料工学 I, 丸善, (1997), 113.

記号

A : 反応界面積 (m^2)	k_G : 気相中窒素の物質移動係数 (m/s)
C_{N_2} : 窒素のモル濃度 (mol/m^3)	k_L : 液相中窒素の物質移動係数 (m/s)
$C_{\text{N}_2}^G$: 気相中窒素のモル濃度 (mol/m^3)	M_{N_2} : 窒素の分子量
$C_{\text{N}_2}^i$: 界面における窒素のモル濃度 (mol/m^3)	N : 速度流束 [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$]
$C_{\text{N}_2}^L$: 溶鉄中窒素のモル濃度 (mol/m^3)	N_L : 液相中窒素の移動速度流束 [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$]
f_N : 溶鉄中窒素の活量係数	N_C : 窒素の化学反応速度流束 [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$]
f_N^C : 溶鉄中窒素の活量係数におよぼすCの影響	N_G : 気相中窒素の移動速度流束 [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$]
f_N^{Cr} : 溶鉄中窒素の活量係数におよぼすCrの影響	n_{N_2} : 窒素のモル数
K : 平衡定数	P_{N_2} : 窒素分圧 (atm)
k_b : 窒素濃度の2次反応で定義された窒素の脱離反応の速度定数 [$\text{m}/(\text{s}\cdot\%)$]	$P_{\text{N}_2,i}$: 界面における窒素分圧 (atm)
$k_b^{(\text{pure iron})}$: 純鉄に対する窒素の脱離反応の速度定数 [$\text{m}/(\text{s}\cdot\%)$]	R : 気体定数 [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
$k_b^{(\text{Fe-M})}$: Fe-M合金に対する窒素の脱離反応の速度定数 [$\text{m}/(\text{s}\cdot\%)$]	T : 絶対温度 (K)
k_b' : 窒素活量の2次反応で定義された窒素の脱離反応の速度定数 [$\text{m}/(\text{s}\cdot\%)$]	t : 時間 (s)
k_f : 窒素の溶解反応の速度定数 [$\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm})$]	V : 溶鉄の体積 (m^3)
	ρ_L : 溶鉄の密度 (kg/m^3)
	[mass % N] : 溶鉄中窒素濃度 (mass %)
	[mass % N] _i : 界面における窒素濃度 (mass %)

(2006年7月18日受付)