

THE REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY OF JAPAN, VOL. 30, NO. 1, AUG. 1960

ÜBER DIE AZOTIERREAKTION VON KÖRNIEM CALCIUMCARBID, IV

Eine theoretische Betrachtung der von dem Zuschlag beschleunigten Azotierung

VON YASUHIKO ABE

(Received July 9, 1960)

In the third report the assumption was made, that the reaction between nitrogen and the inmost calcium carbide core of the radius r at the time t , covered with a concentric solid shell of the reaction product of the thickness c , obeys in the presence of an accelerating substance just the same reaction rate law as in the absence of it, namely, $-dr/dt = k/c$, where k is the parabolic constant. The solid shell is, however, at the same time dissolved from outside at the velocity S by the melt consisted of the added substance and the reaction product, so that the relation $dc/dt = -dr/dt - S$ holds for the thickness c . From these equations the reaction time law, or the relation between t and r was obtained and compared with the experimental results. The discrepancy at the initial stage of the reaction has been tentatively explained.

Die Wirkungsweise der zur Beschleunigung der Azotierung von Calciumcarbid zugesetzten Stoffe wurde in der vorigen Mitteilung¹⁾ überlegt. Die Schlussfolgerung kann modelmässig folgendermassen vorgestellt werden. Die mit Stickstoff reagierende Carbidkugel von dem anfänglichen Radius a besteht zur Zeit t aus drei konzentrischen Bestandteilen, nämlich, erstens, die noch unreaktiert gebliebene Carbidkugel vom Radius r , zweitens, die direkt darauf liegende, feste Calciumcyanamid-Kohlenstoffschale von der Dicke c und drittens, die äusserste, aus Cyanamid und dem Zuschlag bestehende, flüssige Hülle, welche fein verteilte Kohlenstoffpartikeln und eventuell beim Calciumfluoridzuschlag noch fest bleibende Fluoridpartikeln enthält.

Zur theoretischen Betrachtung wollen wir alle die Carbidkörner in der Probe durch ebenso viele, gleich grosse Kugeln von geeignetem Radius a ersetzen. Diese können sich unabhängig voneinander mit Stickstoff umsetzen, denn die Gestalt der flüssigen Hülle, die ja durch Berührung benachbarter Kugeln stark deformiert werden kann, ist wegen ihrer genügend grossen Durchlässigkeit für Stickstoff in kinetischer Hinsicht belanglos. Somit reagiert der Carbidkern mit Stickstoff nach derselben Gleichung mit demselben Wert der Konstante k wie bei der zuschlagfreien, Azotierung²⁾, nämlich,

1) Y. Abe, *die dritte Mitteilung, diese Zeitschrift*, 30, 53 (1960)

2) Y. Abe, *die erste Mitteilung, diese Zeitschrift*, 29, 63 (1960)

$$-dr/dt = k/c. \quad (1)$$

So wächst die feste Schale nach innen mit der Geschwindigkeit $-dr/dt^*$ an, zugleich wird sie aber von aussen durch die Schmelze mit der konstanten Geschwindigkeit S aufgelöst, somit ergibt sich

$$dc/dt = -dr/dt - S, \quad (2)$$

oder

$$c = a - r - St, \quad (3)$$

weil bei $t=0$ $r=a$ ist. Der numerische Wert von k ist aus der ersten Mitteilung²⁾ zu erhalten, der Wert von S kann aus der Neigung des geradlinigen Teils der $l-t$ Kurve nach der Beziehung

$$a(dl/dt)_{\text{gerade}} = S \quad (4)$$

berechnet werden. Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) lässt sich die Beziehung zwischen beliebigen zwei von den drei Grössen, t , r , und c , erhalten.

Wird c aus (1) und (3) eliminiert, so ergibt sich

$$-dr/dt = k/(a - r - St),$$

oder

$$dt/dr - (S/k)t = (r - a)/k. \quad (5)$$

Die Lösung der Gleichung (5) ist unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung, $r=a$ bei $t=0$,

$$t = (a - r)/S - (k/S^2)\{1 - \exp(-S/k)(a - r)\}. \quad (6)$$

Wir wollen diesen Zeitgesetz der beschleunigten Azotierreaktion näher betrachten. Die Gleichung sollte in den parabolischen Zeitgesetz übergehen, falls S gegenüber k sehr klein wird. Tatsächlich, wird $\exp(-S/k)(a - r)$ in eine Reihe entwickelt und die ersten drei Glieder in die Gleichung (6) eingesetzt, so ergibt sich

$$t = (a - r)^2/2k,$$

oder, weil St in der Gleichung (3) vernachlässigt werden kann,

$$t = c^2/2k, \quad (7)$$

d. h. der parabolische Zeitgesetz.

Es ist aus demselben mathematischen Grund leicht einzusehen, dass, unabhängig vom S Wert, auch am Anfang der beschleunigten Azotierung derselbe parabolische Zeitgesetz gilt. Natürlich dauert die parabolische Periode desto länger, je kleiner S ist, um dann, wie man gleich unten sehen wird, in den geradlinigen Verlauf überzugehen.

Aus den Gleichungen (3) und (6) erhält man die Beziehung zwischen c und r :

* Hier ist angenommen, dass die Volumina von Calciumcarbid und daraus gebildetem Calciumcyanamid-Kohlenstoffgemisch miteinander gleich sind (Mitteilung I).

$$c = (k/S) \{1 - \exp(-S/k)(a-r)\}. \quad (8)$$

Um zu sehen, wie sich c mit der Zeit oder besser mit der fortschreitenden Reaktion, d. h. mit der Zunahme von l oder $a-r$ verhalten wird, haben wir eine numerische Rechnung für die Azotierung bei 1000°C mit Calciumzuschlag (Abb. 1 der dritten Mitteilung¹⁾) ausgeführt. Der Wert von k bei 1000°C wurde aus der Angabe in der ersten Mitteilung²⁾ zu $0.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ extrapoliert*. Der Wert von S wurde aus derselben Abbildung gemäss der Gleichung (4) zu $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm/min}$ bestimmt. Nun wurden die Werte von r zuerst gegeben und die entsprechenden Werte von l und c mit Hilfe der Gleichung (6) bzw. (8) ausgerechnet. Tabelle 1 enthält die Resultate nebst den Werten von l und der bereits reagierten Schichtdicke $a-r$. Danach

Tabelle 1 Der Wert von c in Abhängigkeit von l und r
 Reaktionstemperatur: 1000°C; Calciumchloridzusatz; $k=0.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$;
 $S=4.2 \times 10^{-5} \text{ cm/min}$; $a=0.1 \text{ mm}$

l	r 10^{-5} cm	$a-r$ 10^{-5} cm	c 10^{-5} cm	t min
0.000	1000	0.00	0.00	0.0
0.002	998	2.00	1.07	0.2
0.004	996	4.00	1.34	0.6
0.006	994	6.00	1.41	1.1
0.008	992	8.00	1.42	1.6
0.010	990	10.00	1.43	2.0

sollte die parabolische Periode schon in den ersten 10 Sekunden vorbei sein und das Konstantwerden der Schichtdicke ist in 2 Minuten nahezu vollständig. Hierauf folgt der geradlinige Verlauf, wie es aus der Gleichung (3) oder (6) leicht zu ersehen ist. Der krumme Teil der $l-t$ Kurve in Abb. 1 der dritten Mitteilung¹⁾ dauert etwa 17 Minuten. Diese enorme Abweichung rührt wohl daher, dass die Oberfläche der Calciumcarbidkörner anfangs sehr rau und noch dazu von anhaftendem, sehr feinem Pulver bedeckt ist. Diese nicht als reguläre Kugel zu behandelnden Teile der Carbidprobe lassen sich aus dem parallel der l -Achse gemessenen Abstand zwischen der theoretischen und der beobachteten $l-t$ Kurve zu 6 Prozent berechnen. Die Unregelmässigkeiten, den wir am Anfang der Azotierung mit Calciumfluoridzuschlag begegneten, können ausser den genannten Ursachen wohl noch dem festen Calciumfluoridpulver zugeschrieben werden, welches erst mit dem Reaktionsprodukt allmählich in die Schmelze übergeht.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts bin ich Herrn Professor Emeritus Dr. Nobuji Sasaki, Universität zu Kyoto, zu Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit bildet einen Teil einer Grundforschung, die zwecks eines neuen Azotierprozesses des Calciumcarbides in Shin-Etsu

* Berichtigung: Im Ausdruck für $2k$ auf S. 71 der ersten Mitteilung sollen die ersten Ziffern heissen 1.07×10^{11} an Stelle von 2.7×10^{14} .

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, IV

65

Chem. Ind. G. m. b. H. ausgeführt wurde. Herrn Abteilungsführer U. Minemura möchte ich für seine freundliche Leitung meinen tiefsten Dank aussprechen.

Zentralforschungsinstitut

Shin-Etsu Chemical Industry G. m. b. H.

Tokyo, Japan