

論 文

SiO ガスを媒介とする溶鉄中への珪素の移動*

縫部 綴**・佐野信雄***・松下幸雄***

Transfer of Silicon to Molten Iron by the Medium of SiO Gas

Tsuzuru NUIBE, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

Chemical transport reaction of silicon from a sintered silicon carbide disc to Fe-C melt by SiO gas medium at 1450 to 1600°C was investigated in the view of kinetics.

The results were interpreted by a mass transport equation derived from the mixed control theory, topochemical reaction theory and unreacted core model. Numerical values of all coefficients included in the equation were experimentally determined as follows.

$$\dot{N} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)} = \frac{[P_{\text{SiO}}]_{\text{eq}}^{(1)}}{RT \left[\left(\frac{K_{\text{eq}}^{(1)}}{1 + K_{\text{eq}}^{(1)}} \right) + \frac{1}{k_f^{(1)}} + \frac{l}{D_{\text{SiO}}^c} + \frac{r_o - r_i}{D_{\text{SiO}}^c} + \frac{1}{k_f^{(2)} a_c} \right]}$$

$$k_f^{(1)} = 3.47 \times 10^{14} \exp(-131,000/RT) \text{ (cm/sec)}$$

$$k_f^{(2)} = 4.14 \times 10^{11} \exp(-84,900/RT) \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

$$D_{\text{SiO}}^c = 6.49 \times 10^{-11} (T)^{3.31} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

$$D_{\text{SiO}}^s = 0.346 D_{\text{SiO}}^c \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

The most important factor for the silicon transfer by gaseous medium was found to be an activity of carbon in Fe-C melt. Therefore, the possibility of gaseous silicon absorption into freely falling liquid iron droplets in a blast furnace was concluded to depend upon the carbon content in droplets.

The derived general equation is expected to be applicable to other conditions than experimentally undertaken.

(Received May 6, 1969)

1. 緒 言

溶鉄炉内において、鉄中への珪素の移動は一般にスラゲーメタル反応によるものと考えられ、その研究は多数報告されている。しかし近年スラゲーメタル反応のほかに SiO ガスを媒介とした珪素の移動が着目され出し、それに関する研究も報告され始めた^{1,2)}。著者らはこの問題に関する基礎的な研究として、SiO の発生源に SiC を用い、溶融鉄炭素合金中へ SiO ガスを吸収させ、この間の珪素の移動に対して速度論的な立場から定量的な解析を試みた。その結果、速度式中に含まれる反応速度定数および拡散係数をすべて数値的に求めることができその速度式で実験結果を説明することができた。

なお、ガス相としての SiO の存在は、諸家の研究により高温では確実なものとされている。SiO そのものに関する諸研究は Toropov³⁾、後藤⁴⁾らによつてよく集成されている。

2. Si-C-O 三元系状態図

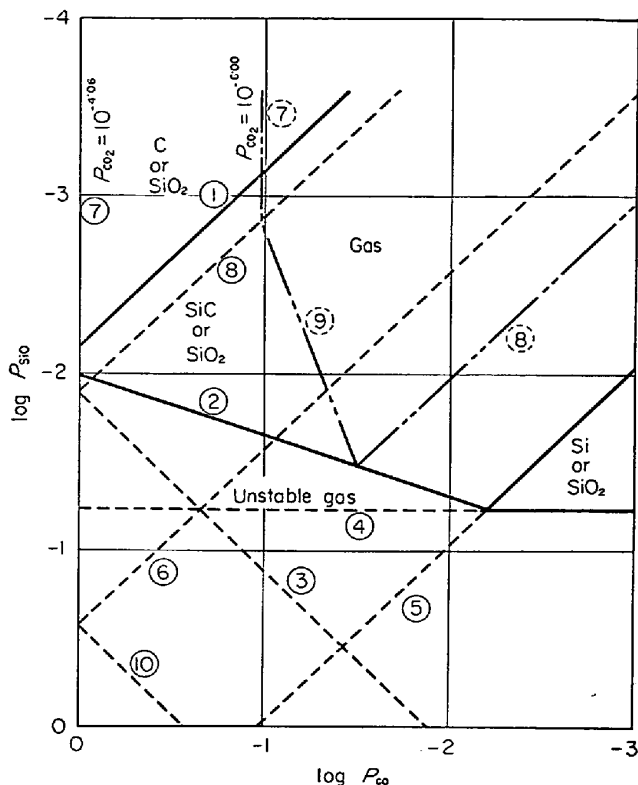
Si-C-O 系の状態図に関しては、SCHUHMAN⁵⁾が今日までの熱力学データを駆使して非常によくまとめたものを発表している。それを参考にして、CO₂ガス分圧 (P_{CO_2}) をパラメータとし、縦軸に SiO ガス分圧 (P_{SiO})、横軸に CO ガス分圧 (P_{CO}) をとつて描いた状態図が Fig. 1 である。なお、このために必要な諸化合物、特に SiC の標準生成自由エネルギーの値は測定者によつてかなり異なっており、このために状態図にも多少異なつた部分がでてくる。ここでは JANAF table⁶⁾に記載されている数値を用い、不足の数値は ELLIOTT and GLEISER⁷⁾編集のデータ集によつた。

Fig. 1 で実線で示すのが安定平衡、点線で示すのが

* 昭和44年 5 月 6 日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所

*** 東京大学工学部 工博



	ΔF_f° (cal/mol)	reference
SiO ₂ (S)	-131,715	JANBF table
SiO	-59,567	JANAF (1967)
SiC (β)	-13,168	JANAF
CO	-64,337	JANAF
CO ₂	-94,750	JANAF
① SiC + CO = 2C + SiO $\log P_{SiO} - \log P_{CO} = -2.15$		
② 2SiO ₂ + SiC = 3SiO + CO $3\log P_{SiO} + \log P_{CO} = -5.94$		
③ SiO ₂ + C = SiO + CO $\log P_{SiO} + \log P_{CO} = -1.89$		
④ SiO ₂ + Si = 2SiO $\log P_{SiO} = -1.24$		
⑤ 2Si + CO = SiC + SiO $\log P_{SiO} - \log P_{CO} = +1.006$		
⑥ SiO + C = Si + CO $\log P_{SiO} - \log P_{CO} = -0.572$		
⑦ C + CO ₂ = 2CO $2\log P_{CO} - \log P_{CO_2} = +4.06$		
⑧ SiO ₂ + CO = SiO + CO ₂ $\log P_{SiO} - \log P_{CO_2} + \log P_{CO} = -5.96$		
⑨ SiC + 2CO ₂ = 3CO + SiO $\log P_{SiO} + 3\log P_{CO} - 2\log P_{CO_2} = +5.98$		
⑩ Si + CO ₂ = SiO + CO $\log P_{SiO} + \log P_{CO} - \log P_{CO_2} = +3.49$		

Fig. 1. Si-C-O phase diagram (1550°C)

meta-stable な平衡である。図の左上方から、C or SiO₂, SiC or SiO₂, Si or SiO₂ が安定な領域、さらに下方は unstable gas and SiO₂ の領域となる。不安定ガスとは P_{CO} , P_{SiO} がこの領域内にはいるほど高い場合を考えても、それらのガスは線 3, 2, 4 で示される分圧にまで低下し、その間ガスは分解して固相を生じていくことを意味している。なお、C or SiO₂ などと表現したが、どちらが安定相になるかは P_{CO_2} によって決まる。線 7, 9 よりも左側であれば、より還元側の相（たとえば C or SiO₂ では C）が安定になり、線 8 よりも右側であれば酸化剤の相が安定になる。また線 7, 9, 8 で囲まれる部分は固相が存在せず、ガス相だけである。

この状態図から固相として SiC と C, SiO₂ と SiC または SiO₂ と C とが関与する化学反応によって一定

の分圧を有する SiO ガスを発生させることがわかる。 $P_{total}=1$ (atm), $P_{CO}=1$ なる条件下では、 $SiC + CO = SiO + 2C$ なる反応によって決まる平衡 SiO 分圧は $P_{SiO} = 6.17 \times 10^{-3}$ (atm) である。

3. 実験方法

前述の状態図から推定できるように、SiO ガスは Si, SiO₂, SiC, C などによる固体—固体、ガス反応によって発生可能であり、また H₂ ガスによる還元によっても発生させることができる。

本研究においては、 $SiC + CO = SiO + 2C$ なる反応によって SiO を発生させた。この反応を用いることに決めたおもな理由は次のごとくである。

(1) 鉄中には炭素が存在しているので、系全体としては Fe-Si-C-O 系である。したがって、H₂ ガスを用いると系がさらに複雑になり、解析上不利である。

(2) $2SiO_2 + SiC + 3SiO + CO$ または $SiO_2 + C = SiO + CO$ なる反応を利用すれば、SiO₂, SiC または SiO₂, C の粉末の混合体から SiO ガスを発生させることができるが、固体粒子間の反応は、相互の接触面積、混合の良否などの問題を含み、特に前者は実験結果の解析の際、処理がむずかしいと考えられる。これに反して $SiC + CO = SiO + 2C$ なる反応は、固体—ガス反応なので、解析は固体—固体反応よりも容易であると考えられる。

(3) 固体—ガス反応であれば、従来行なわれてきた酸化鉄ペレットのガス還元などにおける解析手法を参考にできる。

(4) SiO ガスの吸収反応を $SiO + C = Si + CO$ と考えるならば、 $SiC + CO = SiO + 2C$ によって、SiO を発生させた場合、密閉系においては SiO, CO ガスの生成と消費は SiC 側でも Fe 側でも量的には 1:1 のモル比であり、ガス拡散は等モル相互拡散で、全圧を一定に保つことができ、実験上も解析上も都合がよいことなどである。

次に、たとえば酸化鉄の還元実験でも問題になることであるが、固体—ガス反応を速度論的に取り扱う場合、固体粉末を用いるか、あるいは 1 個の大きな粒子（単結晶、焼結体など）を用いるかは重要な問題である。解析方法が異なるのはもとより、それぞれの解析方法の精度（あるいは解析能というべきか）も異なる。この点に関しては A.W.D. HILLS⁹⁾ がその著書の中で検討を加えている。

本研究では解析をより簡単にするため、SiC 粉末の焼結体を用い、その反応に対しては unreacted core

model に準じた解析方法が適用できることを期待した。

また、SiO₂ の発生源と吸収点とをどのように結びつけるかも重要な問題である。定量的な解析を行なうためには、ガスが SiC, Fe を含む系外に逃げないようにするかあるいは逃げて、発生した SiO₂ ガスのうちで、吸収反応の site と接触した SiO₂ ガスの割合および接触時間が測定できるような方法を講ずることができればよい。本研究では結局 Fig. 2 に示すような構造にした。この方法では、SiC ディスク、るつぼ、溶鉄で囲まれるガス空間は事実上密閉に近い状態となる。この点に関しては、後に記すように実験結果からも事実上密閉系であった。またるつぼは黒鉛るつぼ下部に SiO₂ と C との混合粉末を挿入し、その上に Al₂O₃ 粉末を敷き、さらにその上に溶鉄を入れるという方法で SiO₂ ガスを鉄中に吸収させている。この方法では、発生した SiO₂ はすべて溶鉄中を通過しなければ系外へ逃げることはできない。

ところで、本研究の場合いくつかの欠点も考えられる。たとえば、SiC ディスクの焼結が不十分で、SiC 粉末が溶鉄中へ落下したり、スポーリングによつて剥落し

てくる恐れがあることなどである。これらの点に関しては種々の予備実験の結果問題がないとわかつた。なお、実験装置全体の略図は Fig. 2 に示す。

炉は棒状 SiC 発熱体を使用した最高使用温度 1600°C、常用 1500°C の堅型炉であり、自動温度調節装置によつて実験温度の変動は±2°C 以内に押さえることができる。炉内温度分布については ±1°C の均熱範囲が 6 cm 以上あり、実験上十分である。熱電対は Pt-Pt·Rh (13%) を用いた。炉心アルミナ管は外径 45 mm、長さ 1 m のムライト質 (Al₂O₃ 57.7%, SiO₂ 39.1%) のものである。るつぼ支持用アルミナ管は外径 21 mm、長さ 500 mm のムライト質のものである。この支持管はガス導入管をかね、下方からガスが炉内に導入される。またこの管内に熱電対が挿入され、実験温度はるつぼ底部で測定される。使用したるつぼは原子炉材用黒鉛レンガから切削した黒鉛るつぼおよび純度 99% 以上の高純度アルミナるつぼの 2 種類である。寸法はともに内径 15 mm 外径 21 mm、深さ 20 mm (黒鉛るつぼは 15~25 mm まで各種) である。なお、アルミナるつぼについては、1500°C にて炭素飽和鉄を溶解させ、6 hr 保持し、るつぼ材料中の不純物からの珪素の還元を調べたが、鉄中へは何ら珪素が還元されて混入することはないことを確認した。また黒鉛るつぼについても同様に、素材からの珪素の混入は問題にならないことを確かめた。

鉄炭素合金の原料としては、市販の電解鉄 (Si 0.003%, Mn 0.005%, P 0.002%, S 0.002%) を用いた。これを前記の黒鉛レンガから切削して作製した黒鉛るつぼ中にて高周波炉により所定温度で溶解し、炭素を飽和させた後、15 mm φ × 150 mm の鑄型に流し込み丸棒状の鑄塊とし、これを適当に切断して炭素飽和の試料とした。一方、低炭素の鉄炭素合金試料としては、高純度アルミナ製のるつぼ中にて電解鉄を溶解し、所定量の炭素を溶解させた後、同様の丸棒状鉄炭素合金を得、炭素分材後使用に供した。また作製した鉄炭素合金についてはすべて珪素分析を行ない、0.007% 以下であることを確認した。

SiC ディスク原料粉末としては、市販の砥粒カーボランダム (JIS 2C-20 μ 級) を用いた。成分は SiC 94% 以上、遊離炭素 1% 以下、全鉄分 0.05% 以下である。ほかに珪酸質も含まれているものと考えられる。粉末の粒度は平均粒径 22~18 μ, 最大粒径 53 μ 以下である。また SiC の真比重は 3.16 とされている。Fig. 3 に SiC 粉末の X 線回析結果を示す。この粉末約 4.5 g を 1.5 t/cm² の圧力をかけて金型成形し、それを黒鉛るつぼ中にて、高周波炉を用いておよそ 1700°C で 20 min な

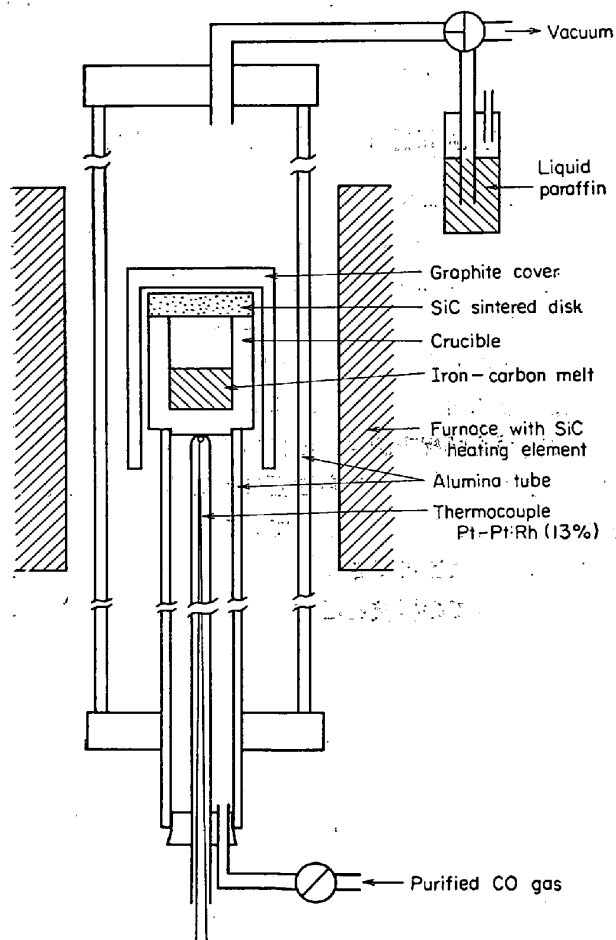


Fig. 2. Schematic cross section of the apparatus.

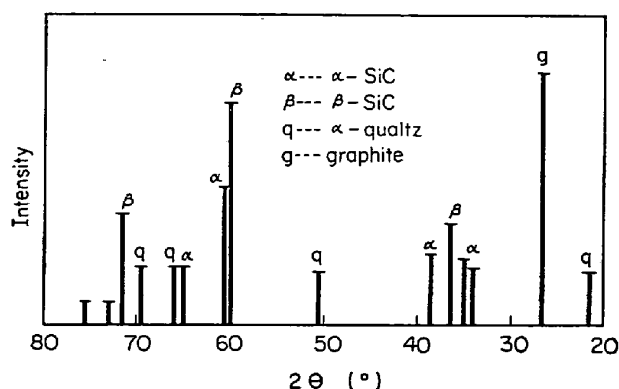


Fig. 3. Result of X-ray analysis of SiC powder unsintered.

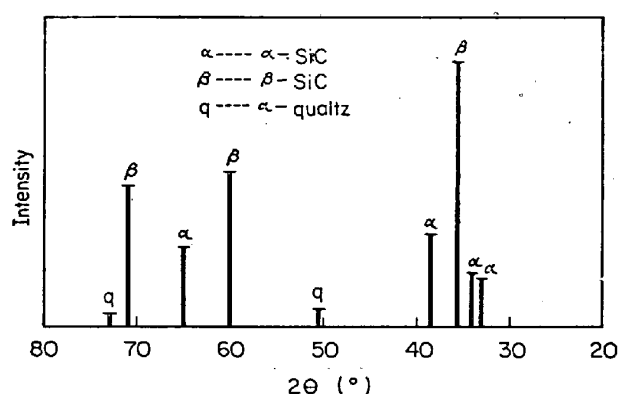


Fig. 4. Result of X-ray analysis of the sintered SiC disc at the surface.

いし 4 hr 焼成し, SiC ディスクを作製した。焼成後の SiC ディスクは, およそ径 19.7 mm, 厚さ 6.8 mm, みかけ密度 2.1 であり, 多数作製した中からみかけ密度, 径および外観が一定のものを選んで, それらを一連の実験に用いた。また後に記すように, 溶鉄中での珪素の拡散定数を測定するための実験用として, みかけ密度の異なった SiC ディスクもいくつか作製した。焼成後の SiC ディスクの表面における X 線回析結果を Fig. 4 に示す。

炉内雰囲気である CO ガスは市販のボンベ入り CO ガスを脱水, 脱 CO₂ 後, 炉内に導入した。

次に実験操作を略記する。まずあらかじめ作製してある鉄炭素合金をるつぼ中に挿入し, るつぼ上部に SiC ディスクをのせ, さらにグラファイトの外蓋で覆ってアルミナ支持管上にのせたうえで, 試料の位置が炉の下部の低温域になるように, 炉内に設置する。炉内ガスの置換にはロータリー真空ポンプを用い, 清浄 CO ガス雰囲気 (大気圧) とする。その後昇温を開始し, 所定温度に達した後, 試料支持アルミナ管を炉内に挿入することによって試料を炉心部の所定部に位置させる。るつぼ直上に

挿入してある熱電対が所定温度を示した時刻を実験開始時刻とした。なお, この間大気圧以上になつた炉内の CO ガスは流動パラフィンのバブラーを通して大気中に放出され, 炉内圧は常に大気圧に保たれる。所定温度 (1450~1600°C) で所定時間 (0~6hr) 保持した後, 電源を切り, この時刻をもつて実験終了時刻とした。電源切断と同時にガス導入管から冷却用の不活性ガス (主として N₂) を毎分 3 l の割合で導入し, 試料の冷却を促進させた。1500°C から 1300°C まで冷却するのに約 7 min, 1500°C から 1160°C まで冷却するのに約 20 min 近くかかったが, この間の冷却の遅れによる影響を検討するため, 所定実験温度に達した後, ただちに電源を切り, 同一の冷却した試料中の珪素を分析した結果, 吸収した珪素の量は非常に微量であり, 無視してさしつかえないことがわかつた。これは後の実験結果からもわかるように, 反応速度が温度の低下によって著しく小さくなるためであろう。

特別な場合を除いて, 試料を縦方向から切り出し, 平均の珪素・炭素濃度を分析した。

珪素の分析は, おもに学振法に基づく吸光光度法により, 必要に応じて重量法を併用し, 炭素の分析は学振法に基づく重量法によつた。この場合の CO ガスの吸収剤としては市販アスカライトを用いた。

4. 混合律速モデルによる解析方法

物質移動の律速段階が多数考えられる場合, そのおのについて独立の実験を行ない, 各段階の物質移動に対する抵抗を独立に求めて比較検討することができるならば理想的である。しかし, 実際にはそれらを独立に求めることはかなり困難である。一方, 酸化鉄ペレットのガス還元などに対して用いられているいわゆる混合律速モデルに基づく解析方法は, 各段階のすべての抵抗を同時に考慮しつつ, かつこれらを互に比較検討することができるという大きな特色をもっている。したがって, 実験回数もはるかに節減できる。ただし, どのような実験においてもすべての抵抗を必ず求めることができるとは限らない。

本実験の解析は上述の混合律速モデルによつて行なうことにした。この場合, 一般の混合律速モデル式の導出の場合と同様に, いくつかの仮定を含んでいる。Fig. 5 に示すような系の構成に対して, 次のようなモデルを考えた。

(1) SiC ディスク表面で $\text{SiC} + \text{CO} = \text{SiO} + 2\text{C}$ なる反応によつて SiO ガスが発生する。このとき析出する炭素はすべて SiC ディスク表面にとどまり, SiC と C

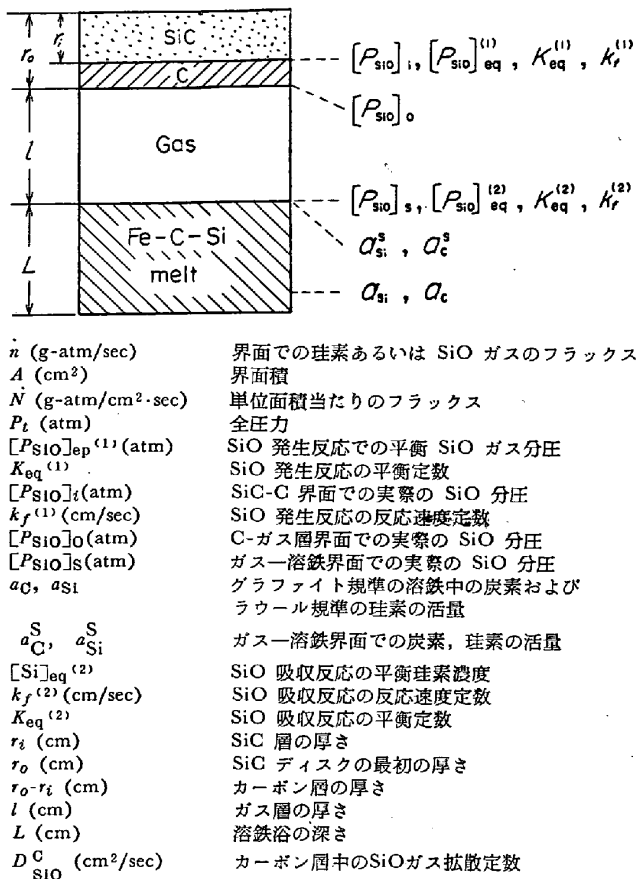


Fig. 5. Schematic diagram for the chemical transport reaction of silicon from SiC to Fe-C melt.

とが置換した形で炭素層を形成する。このとき体積変化はないものと仮定する。またこの反応はいわゆるトポケミカルな反応であり、SiC-Cの界面は巨視的には平面を保ちつつ内部に進行していくとする。

(2) 発生した SiO は炭素層中を拡散して炭素層とガス層との界面に達する。

(3) 炭素層-ガス層界面に達した SiO はガス層中を拡散してガス-溶鉄界面に達する。

(4) ガス-溶鉄界面に到達した SiO は界面において $SiO + C = Si + CO$ なる反応により溶鉄中へ吸収され、発生する CO はまったく逆の経路をたどって SiC 側へ移動してゆく。

この場合、化学反応とともに、ガスの吸着に関する段階なども同時に考慮すべきではあるが、解析を極力単純化するために、吸着に関する問題は化学反応速度の中に含まれた形として取り扱うことにした。したがって、ここでは化学反応の速度はみかけの速度とでもいうべきものになるであろう。

さて、上のモデルに基づき速度式を導出する (Fig. 5 参照)。

(1) SiO 発生の化学反応過程, $SiC + CO = SiO + 2$

C 正方向の反応速度は

$$\dot{n}_f = \frac{Ak_f^{(1)}}{RT} [P_{CO}]_i$$

逆方向の反応速度は

$$\dot{n}_b = \frac{Ak_b^{(1)}}{RT} [P_{SiO}]_i$$

overall で

$$\dot{n} = A \frac{\{k_f^{(1)}[P_{CO}]_i - k_b^{(1)}[P_{SiO}]_i\}}{RT}$$

$$\text{ここで } \frac{[P_{SiO}]_{eq}}{[P_{CO}]_{eq}} = K_{eq}^{(1)} = \frac{k_f^{(1)}}{k_b^{(1)}}$$

また常に

$$[P_{CO}]_i + [P_{SiO}]_i = [P_{CO}]_{eq}^{(1)} + [P_{SiO}]_{eq}^{(1)} = 1 \text{ (atm)}$$

であることを考慮すれば、上式は結局、

$$\dot{N} = \frac{\dot{n}}{A} = \frac{k_f^{(1)}}{RT} \left(\frac{1 + K_{eq}^{(1)}}{K_{eq}^{(1)}} \right) \{ [P_{SiO}]_{eq}^{(1)} - [P_{SiO}]_i \} \quad \dots\dots\dots (1)$$

となる。

(2) 炭素層中におけるガス拡散過程

SiO ガスと CO ガスとは等モル相互粒内拡散である。

SiO ガスに着目すると、そのフラックスは

$$\dot{N} = \frac{D_{SiO}^C \{ [P_{SiO}]_i - [P_{SiO}]_o \}}{RT(r_o - r_i)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。ただし、分母の $(r_o - r_i)$ は時間の変数であり、後に示すように $\dot{N}$ を用いて変形できる。

(3) ガス層中におけるガス拡散過程

対流はないとして、等モル相互ガス拡散である(2)と同様にして SiO ガスのフラックスは

$$\dot{N} = \frac{D_{SiO}^G \{ [P_{SiO}]_o - [P_{SiO}]_s \}}{RT \cdot l} \quad \dots\dots\dots (3)$$

(4) ガス-溶鉄界面における SiO 吸収の化学反応過程 $SiO + C = Si + CO$ なる化学反応を考える。

正方向の反応速度は

$$\dot{n}_f = \frac{Ak_f^{(2)}}{RT} [P_{SiO}]_s \cdot a_C^S$$

ただし、 a_C^S はガス-溶鉄界面での溶鉄中の炭素の活量であり、溶鉄バルク中の炭素の活量 a_C との関係は $a_C^S = a_C - \dot{N}\varphi$ で表わされる。ただし、 φ は誤差関数を含む時間の関数である(後述)。したがって正方向の反応速度は

$$\dot{n}_f = \frac{Ak_f^{(2)}}{RT} [P_{SiO}]_s (a_C \dot{N}\varphi)$$

となる。

逆方向の反応速度は

$$\dot{n}_b = \frac{Ak_b^{(2)}}{RT} \cdot a_{Si}^S [P_{CO}]_s$$

ここで $[P_{Co}]_s$ は 1 気圧とみなしてよい. また a_{Si}^S はガス-溶鉄界面での溶鉄中の珪素の活量であり,

$$a_{Si}^S = \dot{N} \phi$$

で表わされる. ただし, ϕ は誤差関数を含む時間の関数である(後述). したがって逆方向の反応速度は,

$$\dot{n}_b = \frac{A k_b^{(2)}}{R T} \dot{N} \phi = \frac{k_f}{K_{eq}^{(2)} R T} \dot{N} \phi$$

となる. overall では

$$\dot{N} = \frac{\dot{n}_f - \dot{n}_b}{A} = \frac{k_f^{(2)}}{R T}$$

$$\left\{ [P_{SiO}]_s (a_c - \dot{N} \phi) - \frac{N}{K_{eq}^{(2)}} \phi \right\}$$

となる. これを変形して,

$$\dot{N} \left\{ 1 + \frac{k_f^{(2)} \phi}{R T K_{eq}^{(2)}} \right\} = \frac{k_f^{(2)} (a_c - \dot{N} \phi)}{R T} [P_{SiO}]_s \quad \dots (4)$$

となる. ただし, 実験時間が十分に短い範囲では

$$1 \gg \frac{k_f^{(2)} \phi}{R T K_{eq}^{(2)}}, \quad a_c \gg \dot{N} \phi$$

であり, (4)式は

$$\dot{N} = \frac{k_f^{(2)}}{R T} [P_{SiO}]_s a_c \quad \dots (4)'$$

となる.

以上のごとく求めた(1)~(4)式において, フラックス $\dot{N}$ はすべて等しいとし, $[P_{SiO}]_i$, $[P_{SiO}]_o$, $[P_{SiO}]_s$ を順次消去し, $\dot{N}$ についてもとめていくと, 結局次式を得る.

$$\dot{N} = \frac{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}}{R T \left[\frac{1}{k_f^{(1)}} \left(\frac{K_{eq}^{(1)}}{1 + K_{eq}^{(1)}} \right) + \frac{r_o - r_i}{D_{SiO}^C} + \frac{l}{D_{SiO}^G} - \frac{(1 + k_f^{(2)} \phi / R T K_{eq}^{(2)})}{k_f^{(2)} (a_c - \dot{N} \phi)} \right]} \quad \dots (5)$$

また(4)式の代わりに(4)'式を用いれば,

$$\dot{N} = \frac{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}}{R T \left[\frac{1}{k_f^{(1)}} \left(\frac{K_{eq}^{(1)}}{1 + K_{eq}^{(1)}} \right) + \frac{r_o - r_i}{D_{SiO}^C} + \frac{l}{D_{SiO}^G} + \frac{1}{k_f^{(2)} \cdot a_c} \right]} \quad \dots (6)$$

となる. ところでこの(5), (6)式はある時刻 t におけるフラックスを表わしているが, 実際の実験では時刻 $t = 0$ から $t = t$ までの平均的な値を知りうるにすぎない. したがって $\dot{N}$, r_i , ϕ ; ψ の代わりにそれぞれ時間平均としての $\bar{N}$, $\bar{r}_i$, $\bar{\phi}$, $\bar{\psi}$ などをおきかえればよい. もつとも短時間の実験においては $\bar{N} = \dot{N}$ と考えてさしつかえない.

次に上の速度式において導入した時間による補正項 ϕ , ψ の内容を説明する. 今時刻 $t = 0$ で溶鉄中の着目

成分の濃度が C_0 で均一に分布し, $t > 0$ での境界面における溶鉄中の着目成分の濃度分布を計算すると, Fick の第2法則を解くことによつて次のように求められる⁹⁾.

$$C = C_0 + \frac{\dot{N} L}{D} \left\{ \frac{D t}{L^2} + \frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} \times \exp(-D n^2 \pi^2 t / L^2) \cos(n \pi x / L) \right) \right\} \quad \dots (7)$$

したがって, ϕ , ψ は(7)式の $\frac{L}{D} \{ \dots \}$ に濃度の単位を活量の単位に合わせるための係数を掛けものである.

また時間平均の値 $\bar{\phi}$, $\bar{\psi}$ は, (7)式の時間平均をとつたもの

$$\bar{C} = \int_0^t C dt / \int_0^t dt$$

を考えればよい. (7)式を実際に計算して検討した結果は後に記す.

以上のごとく求めた速度式で実験結果を説明することができ, また式中の未知数 k_f , D などを求めることができれば, 一応この速度式の妥当性が検証されたことになる.

5. 実験結果

5.1 実験結果(I) — $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$, D_{SiO}^C , D_{SiO}^G の算出

実験の結果をまとめて Table 1 に示す.

まず同一の SiC ディスクを用いて 2 hr ごと, 合計 10hr, ガス層の厚さを一定にし, 1500°C にて行なつた実験の結果(EX- No 27, 29, 32, 38, 39)を Fig. 6 に示す. 横軸は実験の時間, 縦軸は珪素の全移動量である. この結果から実験時間が短い範囲(0~4 hr ぐらい)

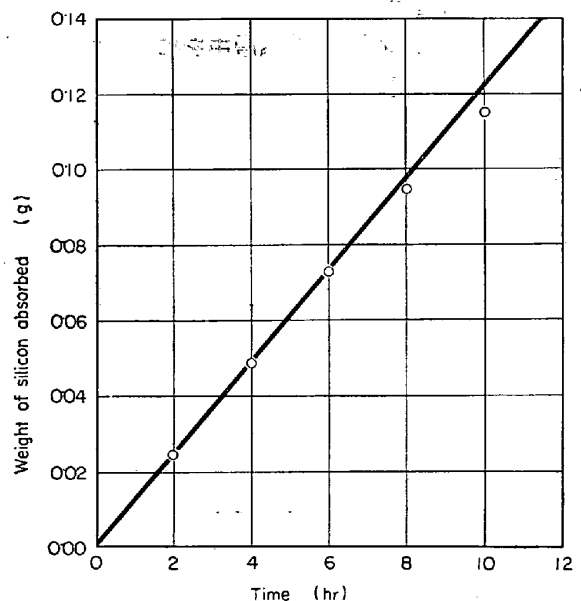


Fig. 6. Variation of Si content in Fe-C melt with time at 1500°C (gas space length $l = 0.9$ cm)

Table 1. Experimental results.

Ex. No	Weight of Metal	C (%)	Si (%)	Si absorbed (g)	Interfacial area (cm ²)	Temperature (°C)	Time (min)	Gas space length (cm)	1/ $\bar{N} \times 10^{-7}$ (cm ² ·sec/mol)
12	12.97	sat.	0.358	0.0464	1.768	1500	240	0.96	1.54
14	11.64	"	0.384	0.0447	1.768	1500	240	1.08	1.60
15	11.59	"	0.376	0.0436	1.768	1500	240	1.08	1.64
19	6.52	"	0.195	0.0127	1.768	1450	120	1.05	2.82
20	6.45	"	0.244	0.0157	1.768	1450	120	0.40	2.27
21	6.46	"	0.288	0.0186	1.768	1550	60	1.10	0.960
22	11.45	"	0.105	0.0121	1.768	1450	120	1.10	2.95
23	12.91	"	0.314	0.0406	1.768	1550	120	0.95	0.882
24	13.01	"	0.264	0.0343	1.768	1600	60	0.97	0.521
25	18.46	"	0.369	0.0682	1.768	1600	60	0.40	0.262
27	12.75	"	0.189	0.0241	1.768	1500	120	0.90	1.48
29	12.81	"	0.194	0.0248	1.768	1500	120	0.90	1.44
32	12.73	"	0.185	0.0236	1.768	1500	120	0.90	1.51
38	12.75	"	0.172	0.0219	1.768	1500	120	0.90	1.63
39	12.79	"	0.156	0.0193	1.768	1500	120	0.90	1.79
50	15.26	"	0.157	0.0240	1.768	1500	90	0.23	1.12
51	18.21	"	0.357	0.0632	1.768	1550	120	0.50	0.524
101	12.25	"	0.174	0.0213	1.768	1500	120	1.05	1.68
102	15.16	"	0.295	0.0447	1.768	1500	120	0.23	0.800
104	10.34	2.39	0.159	0.0164	1.932	1500	120	0.94	2.38
118	6.57	sat.	0.275	0.0180	1.768	1500	120	1.38	1.98
119	10.84	"	0.252	0.0273	1.768	1500	120	0.54	1.31
120	12.39	"	0.203	0.0252	1.768	1500	120	0.63	1.42
121	13.39	"	0.183	0.0245	1.768	1500	120	0.91	1.47
123	11.47	"	0.277	0.0318	1.763	1500	120	0.46	1.14
124	9.34	"	0.231	0.0216	1.768	1500	120	1.11	1.67
126	13.11	2.39	0.139	0.0182	1.952	1500	120	0.78	2.19
127	6.62	2.39	0.109	0.0072	1.850	1500	60	1.16	2.60
128	14.04	2.39	0.127	0.0178	1.964	1500	120	0.71	2.23
120	13.58	sat.	0.253	0.0344	1.768	1550	60	0.33	0.520
131	8.31	2.05	0.244	0.0203	1.789	1500	180	0.72	2.68
153	9.73	sat.	0.163	0.0159	1.768	1500	95	1.15	1.80
154	11.19	"	0.134	0.0150	1.768	1500	86	1.06	1.71
157	15.23	"	0.182	0.0278	1.768	1500	120	0.74	1.28
159	9.17	1.87	0.0712	0.00533	1.821	1500	60	0.90	2.82
160	10.03	1.87	0.0690	0.00394	1.790	1450	125	0.98	5.43
161	11.40	1.87	0.184	0.0210	1.816	1550	92	0.73	1.34
162	9.68	1.87	0.0796	0.0071	1.963	1450	122	0.73	5.24
163	11.16	sat.	0.125	0.0140	1.768	1450	132	1.00	2.82
165	8.50	1.87	0.171	0.0145	1.865	1550	70	0.93	1.52
166	13.97	1.87	0.152	0.0212	1.811	1600	60	1.05	0.863
167	10.61	sat.	0.351	0.0372	1.768	1600	60	0.70	0.481

では珪素の移動速度がほとんど一定とみなしてよいことがわかる。したがって、Table 1 に示したような短時間の実験の解析を行なうにあたっては、先に求めた速度式 (6)

$$\dot{N} = \frac{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}}{RT \left[\frac{1}{k_f^{(1)}(1+K_{eq}^{(1)})} + \frac{r_o - r_i}{D_{SiO}^G} + \frac{l}{D_{SiO}^G} + \frac{1}{k_f^{(2), ac}} \right]} \quad (6)$$

を適用し、かつ (6) 式において時間の関数である $r_o - r_i / D_{SiO}^G$ の項が他の項にくらべて無視できると考えてよい。

(6) 式を変形すると、 $\dot{N} = \bar{N}$ として、

$$\frac{1}{\bar{N}} = \frac{RT}{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)} D_{SiO}^G} l + \frac{RT}{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}}$$

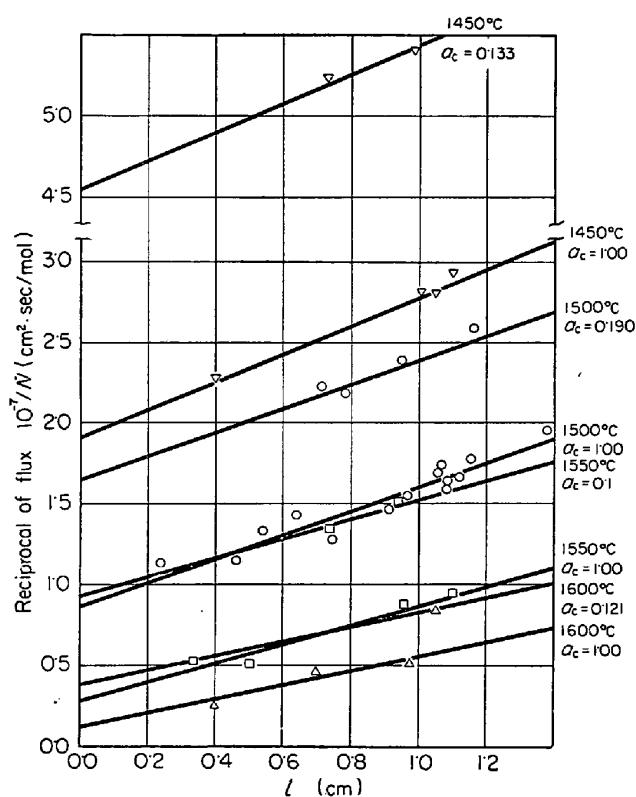
$$\left\{ \left(\frac{K_{eq}^{(1)}}{1+K_{eq}^{(1)}} \right) \frac{1}{k_f^{(1)}} + \frac{1}{ac \cdot k_f^{(2)}} \right\} \quad (8)$$

となる。この式を導く仮定である前述の混合律速モデルが妥当ならば Table 1 に示した実験結果を $1/\bar{N}$ と l との関係で図示した場合、同一温度でかつ同一 ac の実験結果については直線関係で整理されなければならないことがわかる。そこで Table 2 に示した結果を Fig. 7 に横軸に l 、縦軸に $1/\bar{N}$ をとってプロットした。Fig. 7 から、実験結果はすべて直線関係で整理され、前述の速度式が成立することがわかった。

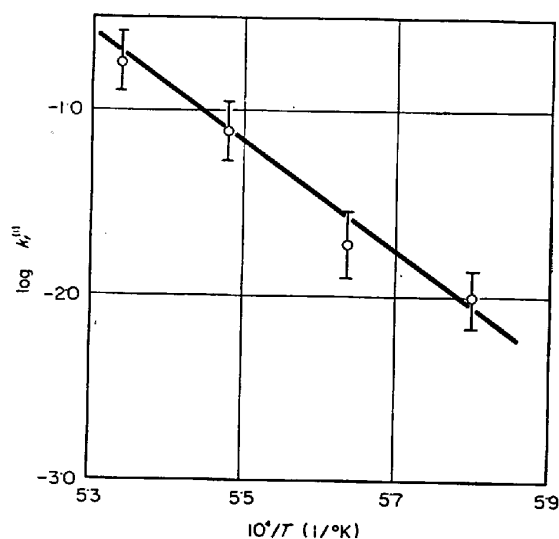
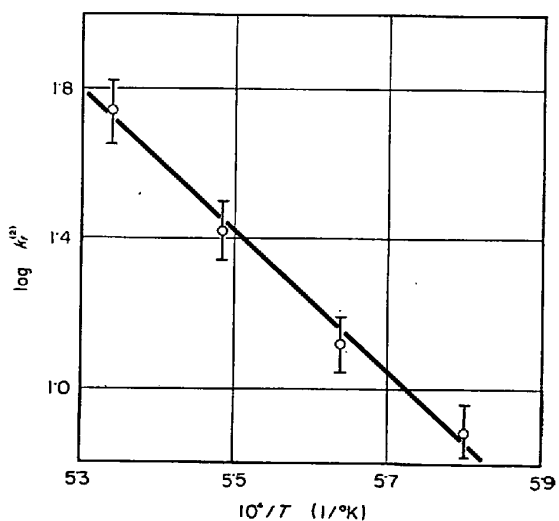
次に速度式 (6)、(8) 中の未知の係数 $k_f^{(1)}$ 、 $k_f^{(2)}$ 、 D_{SiO}^G を求めた。各温度で、各 ac についての実験結果に対して Fig. 7 中に示した直線の勾配と切片とから、 $k_f^{(1)}$

Table 2. Calculated values of $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$ and D_{SiO}^G , from the plot in Fig. 7.

Temp. (°C)	$K_{eq}^{(1)}$	$[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}$	C (%)	a_c (Graphite standard)	Inter- cepts	$k_f^{(1)}$ (cm/sec)	$k_f^{(2)}$ (cm/sec)	Slope $\times 10^{-7}$ (cm·sec /mol)	D_{SiO}^G (cm ² /sec)
1450	4.57×10^{-3}	4.57×10^{-3}	sat. 1.87	1.00 0.133	1.91 4.57	0.00945	7.61	0.910	3.41
1500	5.37×10^{-3}	5.37×10^{-3}	sat. 2.39	1.00 0.190	0.860 1.65	0.0192	13.1	0.763	3.55
1550	6.17×10^{-3}	6.17×10^{-3}	sat. 1.87	1.00 0.125	0.285 0.930	0.0773	26.3	0.595	4.08
1600	7.25×10^{-3}	7.25×10^{-3}	sat. 1.87	1.00 0.121	0.120 0.385	0.183	54.7	0.454	4.64

Fig. 7. Dependence of $1/\bar{N}$ on the gas space length (l), carbon activity (a_c) and temperature.

などを求めることができる。すなわち、式(8)からわかるように、切片には D_{SiO}^G 、勾配には $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$ を含んでいるので、 $k_f^{(2)}$ の係数 a_c を変えることによって、 D_{SiO}^G , $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$ を各温度について求めることができる。またその際、同一温度であれば、 a_c が異なっても直線の勾配は(8)式からわかるように当然同一でなければならない。このようにして Fig. 7 に示した結果から求めた $k_f^{(1)}$ などを Table 2 にまとめて示す。またその際の計算に要する $K_{eq}^{(1)}$ などの数値もあわせて Table 2 に示した。また a_c としてはグラファイト基準の活量を

Fig. 8. Dependence of the specific rate constant ($k_f^{(1)}$) on temperature.Fig. 9. Dependence of the specific rate constant ($k_f^{(2)}$) on temperature.

用いているが、炭素濃度(%)と a_c との関係は ELLIOTT and GLEISER⁷⁾によつた。

次に求めた $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$ と温度との関係を Fig. 8, 9 に示す。横軸に $1/T \times 10^4 (1/^\circ K)$, 縦軸に $\log k_f$ をとつてある。 $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$ (反応速度定数)がアルレニウス型の温度関数であるとすれば, $k_f = A \exp(-E/RT)$ とかけるから, Fig. 8, 9 の直線の勾配, 切片から A , E (活性化エネルギー)を求めると, それぞれ誤差範囲を考慮して,

$$A^{(1)} = 7.41 \times 10^{17} \sim 2.34 \times 10^{11} \text{ (cm/sec)}$$

$$A^{(2)} = 4.68 \times 10^{13} \sim 1.15 \times 10^8 \text{ (ml/sec)}$$

$$E^{(1)} = 131 \pm 26 \text{ (kcal/mol)}$$

$$E^{(2)} = 84.9 \pm 16 \text{ (kcal/mol)}$$

となつた。したがつて, $k_f^{(1)}$, $k_f^{(2)}$ はそれぞれ

$$k_f^{(1)} = 3.47 \times 10^{14} \exp(-131,000/RT) \text{ (cm/sec)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$k_f^{(2)} = 4.14 \times 10^{11} \exp(-84,900/RT) \text{ (cm/sec)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

で表わされる。

次に D_{SiO}^G と温度との関係を示すと Fig. 10 のようになる。横軸に $\log T$, 縦軸に $\log D_{SiO}^G$ をとつてある。ところで, 気体分子運動論から導かれる関係として一般に D と T の関係は $D = aT^b$, したがつて $\log D = \log a + b \log T$ の形で表わされているが, 本実験で求めた D_{SiO}^G についてもこの関係があるものとすれば, Fig. 10 の直線の勾配と切片とから, a , b は誤差範囲を考慮して,

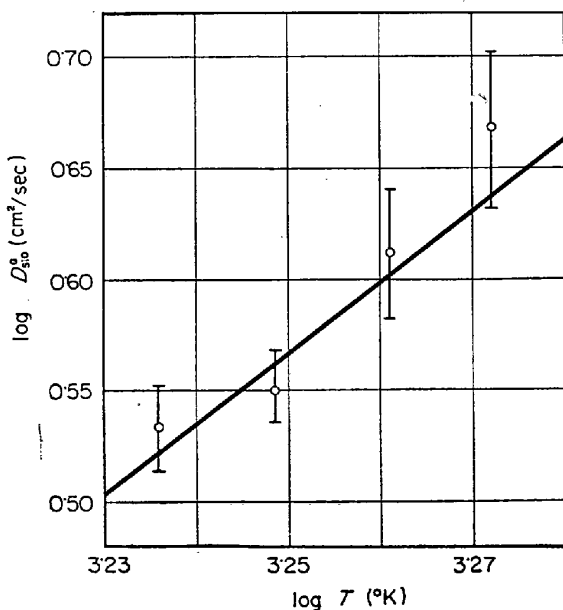


Fig. 10. Dependence of SiO diffusivity on temperature.

$$a = 6.98 \times 10^{-8} \sim 6.30 \times 10^{-14}$$

$$b = 2.38 \sim 4.24$$

と求まる。したがつて, D_{SiO}^G は

$$D_{SiO}^G = 6.49 \times 10^{-11} (T)^{3.31} \quad \dots\dots\dots (11)$$

で表わされる。

以上は短時間の実験結果について式 (6) を $r_o - r_i / D_{SiO}^G$ を無視した形で適用し, $k_f^{(1)}$ などを求めたのであるが, 次に式 (6) 中の D_{SiO}^G を求めることにした。そのためには, 長時間にわたる実験の結果 (Ex. No 27, 29, 32, 38, 39) を用いられよう。

今, φ [g/cm³]……SiC ディスクのみかけ密度, M ……SiC の分子量, $\dot{N}$ [mol/cm²·sec]……SiO のフラックス, N [mol/cm²]……時刻 0 から t までの間に通過したフラックスの総和, $r_o - r_i$ [cm]……時刻 0 から t までの間に形成された炭素層の厚さ, とすれば

$$r_o - r_i = \int_0^t \frac{M}{\varphi} \dot{N} dt = \frac{M}{\varphi} N \quad \dots\dots\dots (12)$$

が成立する。これを式 (6) に代入し, $r_o - r_i$ を消去すれば,

$$\dot{N} = \frac{A'}{B' + C'N}$$

の形になる。

ただし,

$$A' = \frac{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}}{RT}$$

$$B' = \left(\frac{K_{eq}^{(1)}}{1 + K_{eq}^{(1)}} \right) \times \frac{1}{k_f^{(1)}} + \frac{l}{D_{SiO}^G} + \frac{1}{a_c \cdot k_f^{(2)}}$$

$$C' = \frac{M}{\varphi D_{SiO}^G}$$

である。

$$\dot{N} = \frac{A'}{B' + C'N} \quad \text{より} \quad C'N\dot{N} + B'\dot{N} = A'$$

これを時間 t について積分すると

$$\int_0^t C'N\dot{N} dt + \int_0^t B'\dot{N} dt = \int_0^t A' dt$$

また $\dot{N} = \frac{dN}{dt}$ だから結局 $\frac{1}{2} C' N^2 + B' N = A' t$ となる。

$$\text{これを变形して, } \frac{t}{N} = \frac{C'}{2A'} N + \frac{B'}{A'}$$

したがつて

$$\frac{t}{N} = \frac{MRT}{2\varphi D_{SiO}^G [P_{SiO}]_{eq}^{(1)}} N + \frac{RT}{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}} \left\{ \left(\frac{K_{eq}^{(1)}}{1 + K_{eq}^{(1)}} \right) \cdot \frac{1}{k_f^{(1)}} + \frac{l}{D_{SiO}^G} + \frac{1}{k_f^{(2)} \cdot a_c} \right\} \quad \dots\dots\dots (13)$$

となる。この (13) 式において, D_{SiO}^G 以外の値はすべて既知の数値である。したがつて t/N と N との直線関係

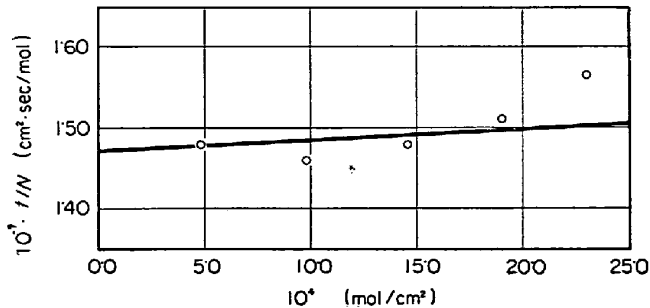


Fig. 11. Relationship between the reciprocal of the averaged flux (t/N) and the total amount of the absorbed silicon.

から, D_{SiO}^C を求めることができる. Fig. 11 に Ex. No 27, 29, 32, 38, 39 の結果から計算した N と t/N との値を示す. Fig. 11 においてあらかじめ計算して求めた切片 1.47×10^7 を通る直線を最小 2 乗法にて求めると, その勾配は 2.03×10^8 となり, したがって D_{SiO}^C は 1500°C にて

$$D_{SiO}^C = \frac{MRT}{2\varphi [P_{SiO}]_{eq}^{(1)} \cdot \text{勾配}} = 1.27 (\text{cm}^2/\text{sec})$$

と求まる.

なお, 一般的な方法として D_{SiO}^C と D_{SiO}^G との関係を, カーボン層のポロシティー ε と迷宮度係数 η とを用いて表わすと

$$D_{SiO}^C = \varepsilon \cdot \eta \cdot D_{SiO}^G$$

となる.

いま, $\text{SiC} + \text{CO} = \text{SiO} + 2\text{C}$ なる反応で炭素層が析出する際, 体積変化がないとすれば, SiC ディスクのみかけ密度が 2.10 であるから, 炭素層のみかけ密度は $\varphi_c = 1.26 (\text{g}/\text{cm}^3)$ となる. またグラファイトの真密度として $\varphi_c^0 = 2.25 (\text{g}/\text{cm}^3)$ を用いれば, 炭素層のポロシティーは

$$\varepsilon = \frac{\varphi_c^0 - \varphi_c}{\varphi_c} = 0.440 \quad (44\%)$$

となる. したがって迷宮度係数 η は

$$\eta = \frac{D_{SiO}^C}{\varepsilon \cdot D_{SiO}^G} = 0.787$$

となる. この値は酸化鉄ペレットのガス還元実験について報告されている値^{(10)~(16)}と比較して妥当な値であると思われる. また, ε , η が本実験の温度範囲でほとんど変化しないとすれば, D_{SiO}^C は

$$D_{SiO}^C = \varepsilon \cdot \eta \cdot D_{SiO}^G = 0.346 D_{SiO}^G \quad \dots\dots\dots (14)$$

で表わされる.

以上で速度式(6)中のすべての係数を数値的に明らかにすることができた.

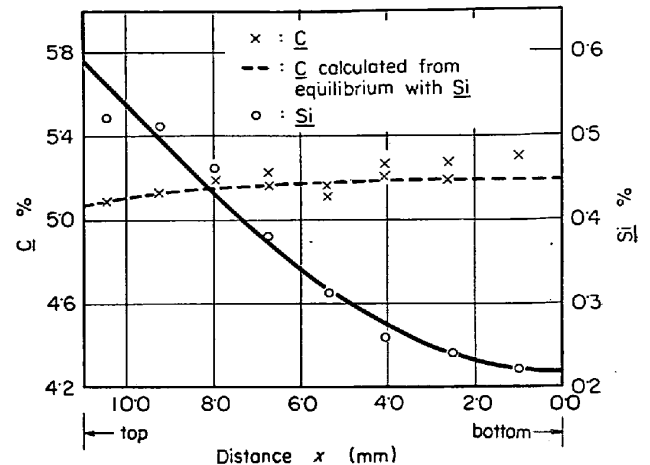


Fig. 12. Distribution of carbon and silicon in Fe-C melt.

(EX. No 23 $1550^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$)

Table 3. Change of C content with time.

Ex. No	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (min)	Initial $\underline{C}$ (%)	Final $\underline{C}$ (%)
131	1500	180	2.08	1.99
162	1450	122	1.87	1.85
165	1550	70	1.87	1.89

5.2 実験結果(II)―溶鉄中の炭素, 珪素の濃度分布

実験後, いくつかの試料鉄合金について C, Si の濃度分布を測定した. 分析用の試料は約 1 mm 間隔に金鋸にて削り取り, また残部を破碎して約 1 mm ϕ の粒として使用に供した. 黒鉛をつばを用いた実験 Ex. No 12, 18, 23 についてその結果を示すと Fig. 12 のようになる. 図中における $\circ$ 印は Si の分析結果, $\times$ 印は C の分析結果であり, 点線で示した曲線は C 飽和のときの Si 量に対する平衡 C 濃度である. なお, C と Si との平衡関係は ELLIOTT and GLEISER⁽⁷⁾によった. Fig. 12 から, 溶鉄中の Si 量の変化に対応して, C はほぼ local な平衡 ($a_c = 1$) を保ちながら変化していることが推察される.

また, C 飽和でない実験については C の濃度分布を測定するのに必要な量の試料をとり出すことが困難であつたので, 実験前後における平均的な C 濃度の変化だけを測定した. その結果を Table 3 に示す.

5.3 実験結果(III)―溶鉄中での珪素の拡散係数の測定

炭素飽和溶鉄中での Si の拡散係数 (D_{Si}) を求めるために, Si のフラックス $\dot{N}$ をいろいろ変化させて実験を行なつた. $\dot{N}$ を変化させる方法として, 異なつたポロシティー (したがって異なつたみかけ密度) を有する SiC ディスクを数種類用い, SiO 発生反応のみかけの速度定数 $k_f^{(1)}$ を変化させる方法をとつた. 実験温度は 1500°C ,

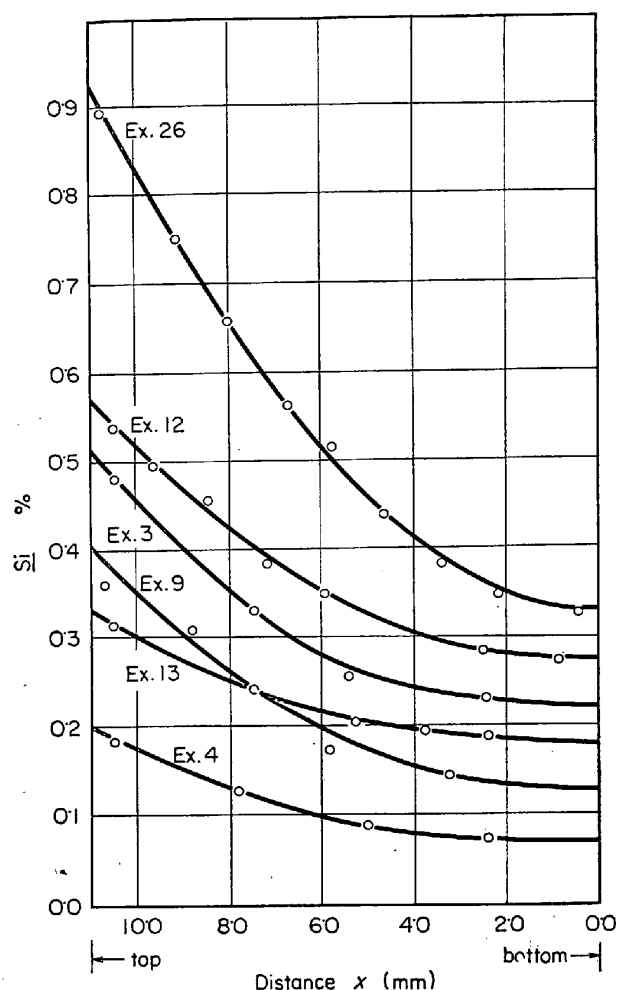


Fig. 13. Distributions of silicon in Fe-C_{sat.} melt (1500°C).

実験時間は 4 hr 前後である。溶鉄重量は約 13 g で、拡散方向の長さ(つまり溶鉄の深さ)は実験温度において 11 mm である。Si の濃度分布測定結果を Fig. 13 に示す。この結果から D_{Si} を求めるのであるが、前述の実験結果(1)からわかるように、数時間の実験時間以内で $\dot{N}$ があまり大きくない範囲ではガス-溶鉄界面での Si フラックス $\dot{N}$ を一定とみなしてよい。この条件の下で Fick の第 2 法則をとくと、前に示した式(7)が得られる。

$$C - C_0 = \frac{NL}{D} \left\{ \frac{Ds}{L^2} + \frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-D_n^2 \pi^2 t / L^2) \cos\left(\frac{n \pi x}{L}\right) \right\} \dots (7)$$

C_0 は初期濃度、 L は溶鉄の深さ (= 1.1 cm)、 x は溶鉄底部からの距離である。今、 Dt/L^2 をパラメータとし、 x/L を独立変数、 $D(C - C_0)/\dot{N}L$ を従属変数として、パラメータと独立変数にいろいろな数値を与え、電子計算機で式(7)を計算させた結果の一部を図示すると Fig. 14 のようになる。この Fig. 14 を用いれば、Fig. 13 に示

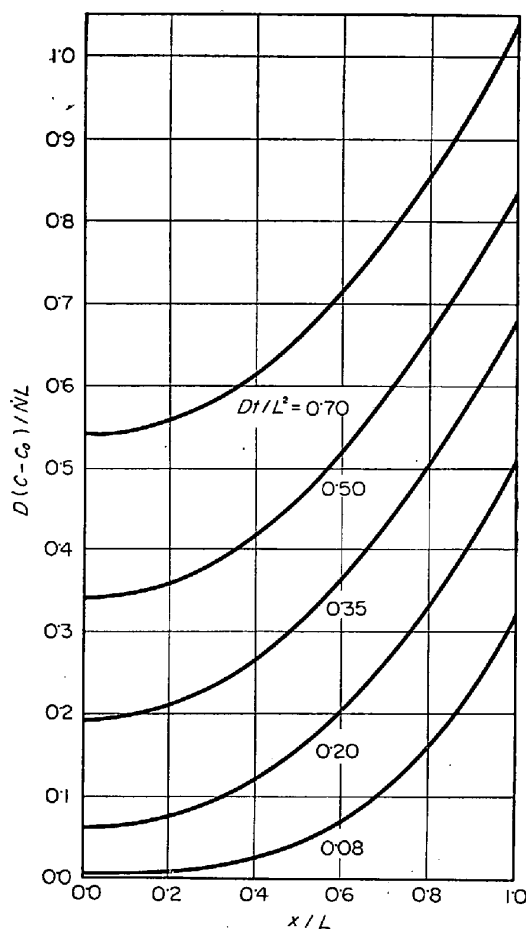


Fig. 14. Concentration distributions for the constant flux $\dot{N}$ at the boundary ($x/L = 1.0$).

た濃度分布曲線の任意の点における D_{Si} を求めることができる。すなわち、ある x/L に注目して、ある Dt/L^2 の値をもつ曲線からその x/L に対する $D(C - C_0)/\dot{N}L$ の値を読み取り、 Dt/L^2 から求めた D と $D(C - C_0)/\dot{N}L$ から求めた D とが一致すればそれが求める D である。このようにして $x/L = 1.0, 0.5, 0.0$ について求めた D_{Si} の値を Table 4 に示す。

それらの値を平均すると、 D_{Si} は

$$D_{Si} = 5.0 \pm 3.0 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{sec)} \dots (15)$$

となる。

6. 考 察

先の速度式導出の項でもふれたように、SiC ディスクと CO ガスとの反応に関しては、ガスの吸着過程を考慮しなかったのであるが、ここで吸着をも考えた場合の速度式について考えてみる。反応界面近傍のガス中の CO 分圧を $[P_{CO}]_i$ 、SiC に吸着された CO の濃度を $[CO(\text{SiC})]$ で表わせば、Langmuir の吸着式によつて

$$[CO(\text{SiC})] = \frac{a_{CO} b [P_{CO}]_i}{1 + a_{CO} [P_{CO}]_i} \dots (16)$$

Table 4. Silicon diffusivity (D_{Si}) calculated from the plots in Fig. 13.

Ex. No	Averaged Si (%)	Time (hr)	$x/L=1.0$		$x/L=0.5$		$x/L=0.0$		Averaged D_{Si}
			Si (%)	D_{Si}	Si (%)	D_{Si}	Si (%)	D_{Si}	
3	0.301	4	0.509	4.6×10^{-5}	0.265	5.1×10^{-5}	0.224	5.4×10^{-5}	4.8×10^{-5}
4	0.109	2	0.200	6.4 //	0.092	4.4 //	0.067	6.7 //	5.8 //
9	0.206	2	0.399	6.6 //	0.178	5.2 //	0.125	6.5 //	6.1 //
12	0.370	4	0.563	5.6 //	0.341	3.8 //	0.276	5.3 //	4.9 //
13	0.229	4	0.332	2.2 //	0.207	3.5 //	0.180	6.6 //	4.1 //
26	0.501	4	0.915	3.3 //	0.480	8.0 //	0.320	3.0 //	4.8 //
28	0.960	6	1.31	5.1 //	0.910	3.9 //	0.712	3.8 //	4.3 //

となる。これを考慮して $SiC + CO(SiC) \rightarrow SiO(SiC) + 2C(SiC)$ なる素反応の速度 $\vec{n}_f$ を考えると、 $\vec{n}_f$ は、

$$\vec{n}_f = \vec{k}_s [CO(SiC)] = \frac{\vec{k}_{saco} \cdot b [P_{co}]_i}{1 + aco [P_{co}]_i} = \frac{\vec{k} [P_{co}]_i}{1 + aco [P_{co}]_i} \quad (17)$$

で表わさせる。 $\vec{k}_s$ は化学反応の速度定数、 $\vec{k}$ はみかけの反応速度定数である。 b は Langmuir 吸着式の定数で、「飽和吸着量」に相当し、温度変化は無視されてよいとされている。 aco は大きな温度係数をもつ値であり次の形で表わされる。

$$aco = a_{co}^0 \exp(E_{co}/RT)$$

ここで、 E_{co} は吸着熱と呼ばれるものである。したがって、(17)式で $1 \gg aco [P_{co}]_i$ であれば、

$$\vec{n}_f = \vec{k}_{saco} b [P_{co}]_i = \vec{k} [P_{co}]_i \quad (18)$$

となり、みかけの反応速度定数 $\vec{k}$ から求められるみかけの活性化エネルギー E は

$$E = E_s - E_{co} \quad (19)$$

であることがわかる。 E_s は化学反応の活性化エネルギーである。

今、吸着率を θ_{co} とすれば

$$\theta_{co} = \frac{\text{実際の吸着量}}{\text{COの飽和吸着量}} = \frac{[CO(SiC)]}{b}$$

であるから、先の吸着式(16)式にこの関係を代入すれば

$$aco [P_{co}]_i = \frac{\theta_{co}}{1 - \theta_{co}} \quad (20)$$

となる。一般に化学吸着率は温度上昇とともに減少するものであり、本実験のような高温域では非常に小さな値であると考えてよく、したがって $aco [P_{co}]_i \ll 1$ と考えてよい。つまり、SiC への CO の吸着を考慮した場合も、速度式の形は先の章で吸着を考慮しないで導いた速度式(5)、(6)式と同じになり、ただそれに現われる反応速度定数がみかけのものであり、そこから得られるみかけの反応の活性化エネルギーの中には先に示したように

$$E = E_s - E_{co} \quad (19)$$

なる形で吸着熱も含まれているのである。以上のように考えれば、先の章で導いた速度式は形の上では何らさしつかえないことになる。

次に SiC の反応界面積 A についてであるが、真の反応界面は単純な幾何学的平面ではありえない。したがって真の反応界面積はある定数 α をかけた値 αA と考えればよく、先に求めた速度式(5)、(6)式の中で考えるならば、この α が反応速度定数 $k_f^{(1)}$ の中に含まれていることになる。

また、SiC ディスクの焼結度が弱く、ポロシティーが大きな場合にはと SiC と C の混合層が厚くなり、SiC-C 界面を平面と考えて導いた本速度式では不適当になる。この点に関しては、実験後 SiC ディスクを破断し、破断面を顕微鏡で観察した結果(Photo. 1)および SiC 層近くに付着した炭素層を削り取り、その中の全 Si 量を分析した結果(高々数%)から判断して問題はないと考えられる。また顕微鏡観察から SiC-C 界面が平面状にトポケミカルに内部に進行していることも確認できた。また、1550°C 以下で使用した SiC ディスクには亀裂は認められず、16800°C の場合のみ周辺部に小さく発生することもあるが、炭素層あるいは SiC-C 界面には達せず問題はなかった。また、体積収縮も認められなかった。るつぽ内壁にも SiC などの SiO ガスからの沈着物は認められず 1600°C で行なつた実験においてのみ、SiC ディスクと接触している黒鉛 るつぽ上辺にわずかに緑色の SiC の沈着が認められた。

炭素層でのガス拡散に対しては、単に粒内ガス拡散として速度式を導いたものであるが、もしガスの平均自由行程にくらべて炭素層の空隙の径が十分に大きくなければ、Knudsen 拡散として取り扱わなければならない。水銀ポロシメータを用いて、SiC ディスクの空隙分布を測定したところ、Fig. 15 に示すように、直径が 6~8 μ の空隙が圧倒的に多いことがわかった。一方、CO ガスの 1500°C における平均自由行程を計算すると、SiC ディスクの空隙の10数分の1であり、炭素層と SiC 層と

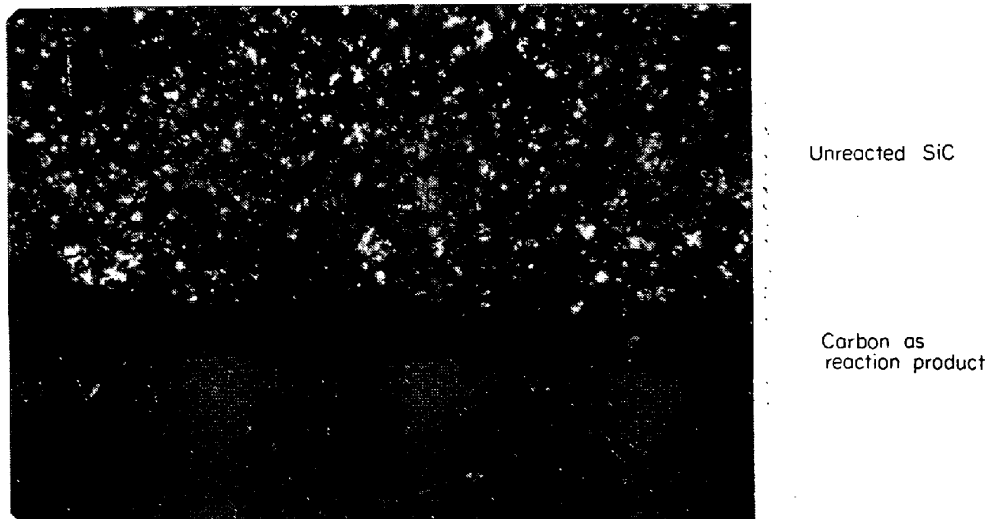


Photo. 1. Longitudinal cross-section of SiC disc after the experiment
(Ex. No 12, 1500°C × 4hr, ×150(1/2))

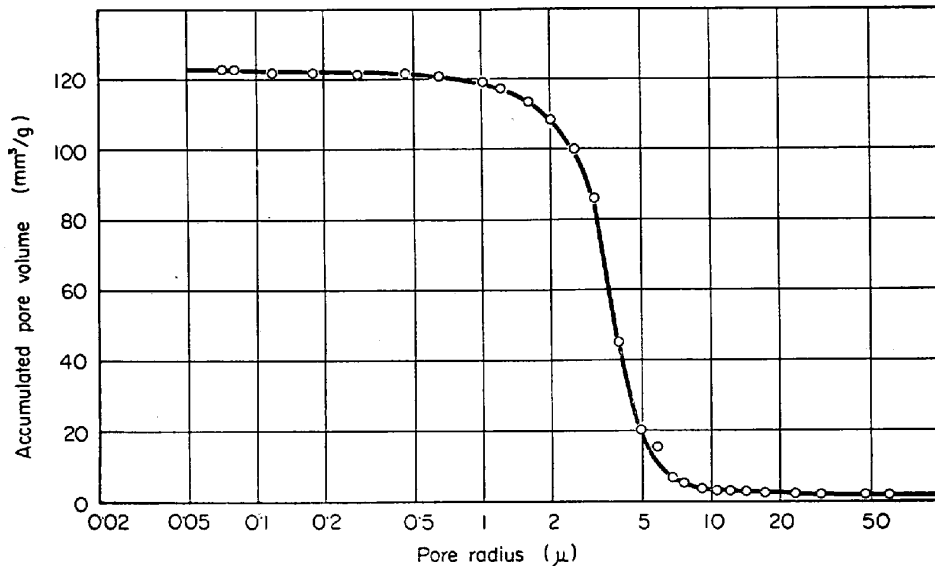


Fig. 15. Pore distribution of the sintered SiC disc.

の空隙分布があまり変わらないとすれば、Knudsen拡散は考えなくてよいことがわかった。

また CO-SiO ガスの相互拡散係数は、本研究の結果では(11)式で表わされるように、1500°C で約3.6(cm²/sec)と求められたが、いわゆる CHAPMAN-ENSKOG¹⁷⁾の式によつて 1500°C, 1 気圧でのガスの相互拡散係を計算すると、CO-CO₂ では 3.2, CO-CO では 4.2, CO-N₂O では 3.3(cm²/sec)などとなり、本研究で求めた値は妥当なものといえよう。

次にガス-溶鉄界面での問題を検討してみる。先に実験結果の章で結果を解析した際、実験時間が短いので、ガス-溶鉄界面における [Si], [C] の濃度変化はほとんど無視してよいと考えて計算を進めたが、他の研究者による [Si], [C] の活量係数などを参考にして、改めて量

的な検討を加えてみる。

まず炭素飽和の場合、たとえば Ex. No 15 (Table 2 参照) は他に比べて実験時間が長く、また [%Si] も大きいものの例であるが、そのガス-溶鉄界面での [Si] 濃度を、先に求めた濃度分布の式(7)および実験結果として求めた拡散定数 $D_{Si} = 5.0 \times 10^{-4}$ (cm²/sec) から計算すると約 0.55% となる。このときの平衡 [C] は ELLIOTT and GLEISER¹⁷⁾によると (4.9% である。モル分率にしてそれぞれ $X_{Si} = 0.009$, $X_C = 0.19$ である。ところで Si-C-Fe 系での Si 活量係数 γ_{Si} は CHIPMAN¹⁸⁾によつてまとめられており、 γ_{Si} を求めると、

$$\gamma_{Si} = 5 \times 10^{-3}$$

となる。よつて [Si] の活量 a_{Si}^S は、

$$a_{Si}^S = \gamma_{Si} \cdot X_{Si} = 4.5 \times 10^{-5}$$

となる。ここで、先の速度式 (5) における a_{Si}^S による補正項は

$$k_f^{(2)}\phi/RTK_{eq}^{(2)} = k_f^{(2)} \cdot a_{Si}^S / \dot{N}RTK_{eq}^{(2)}$$

である。今、 $k_f^{(2)}$ の値として、先の章で求めた (10) 式より

$$k_f^{(2)} = 14 \cdot 1 \text{ (cm/sec)}$$

$\dot{N}$ の値として Ex. No 15 の結果から

$$\dot{N} = 6 \cdot 1 \times 10^{-8} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)}$$

$R = 82 \cdot 1 \text{ [cm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot ^\circ\text{K}]$, $T = 1773 (^\circ\text{K})$ および $K_{eq}^{(2)}$ は $\text{SiO} + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Si}} + \text{CO}$ の自由エネルギー変化から計算して $K_{eq}^{(2)} = 3 \cdot 9$ を用いて計算すると、上の補正項は約 0.018 となる。これは 1 にくらべてかなり小さな値である。これによつて $k_f^{(2)}$ を算出する際に生ずる誤差は約 2% になるが、実験開始から終了までの時間的平平均を考えれば、界面での $[\text{Si}]$ は 0 からしだいにふえて 0.55% になるので、生じる誤差も上の計算ほどには大きくない。むしろ、前の Fig. 7 から直線の切片を求める際の誤差のほうが大きい。

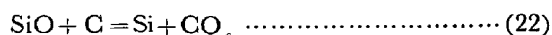
次に a_{Si}^S についてであるが、前の Fig. 12 からわかるように、 $[\text{Si}]$ と $[\text{C}]$ とは平衡を保ちつつ変化しており常に $a_{Si}^S = 1$ と推定でき、また黒鉛るつばからの C の溶解速度は十分速いと考えられるので問題はない。

次に炭素が飽和でない場合、まず a_{Si}^S に関する補正であるが、ここで必要な $[\text{C}]$ 濃度での γ_{Si} の値がわからないので正確な計算はできないが、Fe-Si 2 元系での γ_{Si} は ELLIOTT and GLEISER⁷⁾ によれば $\gamma_{Si} = 10^{-3}$ であり、この場合も先に検討した $[\text{C}]$ 飽和の場合とあまり変わらないと考えられる。

a_{Si}^S については、 $a_c \approx 1$ の場合の $[\text{C}]$ の濃度分布は先に述べたように分析用試料が十分にとれなかつたため不明である。したがつて、 $[\text{Si}]$, $[\text{C}]$ の界面での時間的変化ははつきりわからないが、CHIPMAN¹⁸⁾ がまとめた Fe-C-Si 系における γ_c と X_{Si} の関係によると、 X_{Si} の増加による γ_c の増加に対して X_c の減少が γ_c の増加を打ち消す方向に作用する。たとえば界面での $[\text{Si}]$ の変化が約 0.3%, モル分率で $\Delta X_{Si} = 0.005$ 程度あつたとしても γ_c はほとんど変化しない。したがつて、この場合 a_{Si}^S の補正項は無視できる。ところで、今ガス-溶鉄界面での反応を $\text{SiC} + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Si}} + \text{CO}$ と考えてきたのであるが、 $[\text{C}]$ が飽和でない場合には、SiC ディスク側に固体炭素があり、溶鉄中の炭素の活量のほうが小さいので平衡論的には溶鉄中への CO ガスからの吸炭現象が生じるはずである。たとえば、



の反応によつて吸炭が進行しているかもしれない。またそのとき珪素の吸収反応が

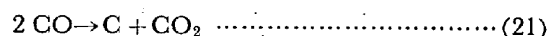


のごとく $[\text{C}]$ によるのではなく、

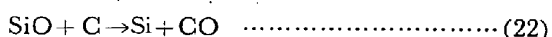


のような反応がガス-溶鉄界面で進行し、それによつて吸珪が進行しているのであるとすれば、本研究で導いたような速度式でよいのか否か検討を加える必要がある。

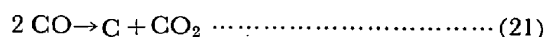
まず、吸炭反応であるが CO ガスから溶鉄中への吸炭速度に関しては信頼できる報告はないようである。著者らが本研究に関連して別に行なつた実験結果によると、その速度は SiO ガスの吸収速度と同程度に非常に遅いものであることがわかつた。また前に Table 3 に示したように、実験前後で $[\text{C}]$ がほとんど変化していないことを考えあわせると、実験初期では吸珪反応の速度に比べて、吸炭速度は無視してよいと推察される。また長時間になれば、平衡論からしても吸炭反応が進行しなければならないであろう。まず $[\text{Si}]$ が低い間は、 $a_c < 1$ にもかかわらず



よりも



が優先的に進行する。これによつて $[\text{C}]$ は下がり、 $[\text{Si}]$ は上がるが、(22) 式が平衡になる $[\text{C}]$, $[\text{Si}]$ まで反応が進行すると、それからは $a_c/a_{Si} = \text{一定}$, すなわち $[\text{C}]$, $[\text{Si}]$ の量的関係が保たれつつ吸炭と吸珪が進行すればよい。 $[\text{C}]$ が増すには

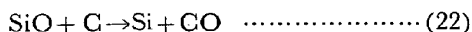


を考えるのが妥当であり、 $[\text{Si}]$ が増す反応も、CO と SiO による反応



を考えるのが妥当であろう。このように $a_c < 1$ の場合の反応後期には吸珪反応の速度式としては、反応に (23) 基づいて導出された式を考えなければならないが、本実験では結果的に初期のみを対象としているので、全体を通じて (22) 式による吸珪を基礎とした速度式が成立すると思われる。すなわち、また炭素飽和溶鉄への珪素の溶解度は、1500°C において約 22.4% であり、それに比べて本実験で吸収される珪素はたかだか 10 分の数%で、ごく微量である。このような同時反応の例としてはガス-溶融鉄シリケート間での S の移動の際にも生ずることが報告されている¹⁹⁾。ここで、実験の進行とともに溶鉄中の $[\text{Si}]$, $[\text{C}]$ の化学ポテンシャルが変化する様子を平衡状態図上で考えてみる。先に示した平衡状態図を全圧 1 気圧、 $P_{\text{CO}} = 1$ (気圧) として縦軸に $\log P_{\text{SiO}}$, 横軸

に $\log P_{\text{CO}_2}$ をとつて描き直したものが Fig. 16 である。今、実験開始点を図中の A 点とする ($a_{\text{Si}}=10^{-7}$, $a_{\text{C}}=0.1$ に相当)。また平衡到達点を C とする (C および SiC を析出)。したがって、吸炭、吸珪が同時に進行すれば [C], [Si] は図中に点線 a で示したような径跡をたどつて増加していくものと思われる。吸珪反応が遅い場合には、点線 C で示すような経過をたどるであろう。すなわち、最初は a_{Si} ほとんど一定のまま、[C] が雰囲気との平衡に近づくために a_{Si} 10^{-7} の ⑩ の線に沿つて下向きに、すなわち P_{SiO} が増加する方法に反応が進行するので、一時的に [C] が減少した後また増加する。また点線 b で示すように C 点に達する前に線 ⑧ より下側の SiO_2 が析出する領域にはいつてしまうと、珪素は



なる反応では鉄中に吸収されなく、いつたん SiO_2 が析出することになる。

次に炭素飽和溶鉄中での珪素の拡散係数 D_{Si} について、本研究で求めた $5.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ (1500°C) は諸家⁷⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾の報告している値。すなわち 1500°C , [Si] が小さい範囲で $D_{\text{Si}}=2.4 \sim 17 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ という値と比較して、その範囲内であることから妥当と思われる。しかし、本研究では試料の冷却速度が比較的遅いので、そのための誤差が含まれ真の値よりも多少大きな値になっているものと思われる。

最後に、本実験において明らかにすることができた速度式を基にして、珪素の移動に対する律速段階を検討してみる。速度式 (6) の分母の各項は、 SiO の発生、固相内拡散、ガス拡散、吸収のそれぞれの段階における抵抗であるが、それらの値を本実験で求めた数値を用いて計算し比較すると、種々の条件下でそれぞれの抵抗値はかわり、ある特定の段階が常に律速であるとは断定できないことがわかる。つまり、ガス層の厚さ l が 1 cm 以上にもなるとガス拡散の抵抗が支配的になり、1 mm 以下になるとまったく無視できるほどに小さくなる。また溶鉄中の炭素が飽和に近ければ、吸収反応の抵抗はそれほど大きくないが、炭素が少ないとこの段階の抵抗が大きくなり律速段階となる。特に、実際の溶鉄炉の中での SiO ガスからの吸珪速度を考えようとするならば、溶鉄中への吸炭速度が非常に重要な意味をもつことが推察される。吸炭が先か、吸炭と吸珪は同時に進行しているのか SiO による珪素の移動経路と反応はいろいろ考えられるであろうから、この問題を解明するためには本実験とは

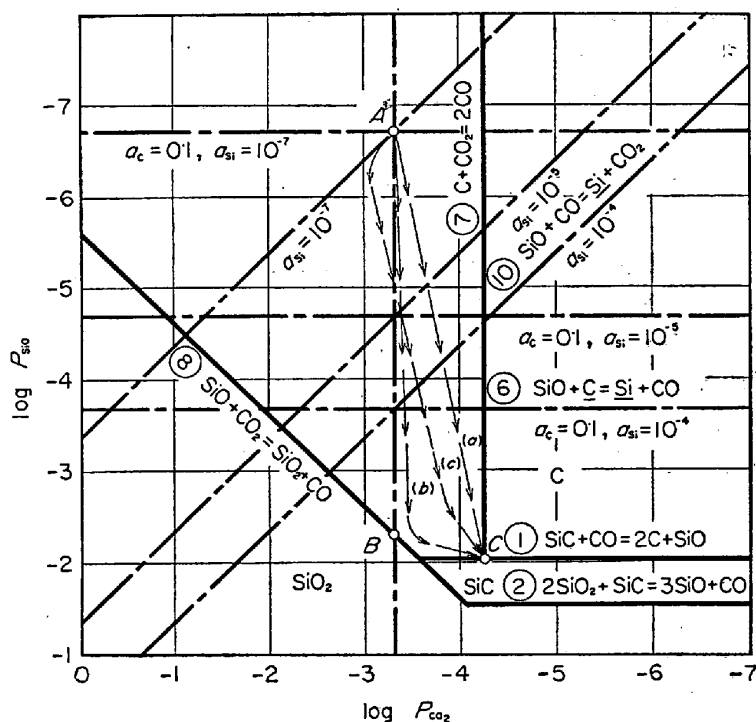


Fig. 16. Fe-Si-C-O phase diagram showing the process of simultaneous absorption of silicon and carbon into Fe-C melt (1600°C)

異なつた移動経路と反応について多くの研究がなされることが必要であろう。

7. 結 言

SiO ガスを媒介とした SiC から溶鉄中への珪素の移動を研究した結果、次の結論が得られた。

(1) 珪素の移動に対して混合律速モデルを適用し、それより導出した速度式で実験結果を説明することができた。実験時間が数時間以内で溶鉄中の C, Si の活量の変化が小さな範囲ではある時刻 t における珪素の移動速度は

$$\dot{N} (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}) = \frac{[P_{\text{SiO}}]_{\text{eq}}^{(1)}}{RT \left[\left(\frac{K_{\text{eq}}^{(1)}}{1 + K_{\text{eq}}^{(1)}} \right) \frac{1}{k_f^{(1)}} + \frac{l}{D_{\text{SiO}}^G} + \frac{M_{\text{SiO}} N}{\varphi_{\text{SiO}} D_{\text{SiO}}^G} + \frac{1}{k_f^{(2)} a_{\text{C}}} \right]}$$

で表わされる。ただし、分母の第 3 項は他に比較して十分小さく、無視しうる。

(2) 上式中で未知の係数である反応速度定数、拡散係数は次のようにすべて求めることができた。

$$\begin{aligned} k_f^{(1)} &= 3.47 \times 10^{14} \exp(-131,000/RT) (\text{cm}/\text{sec}) \\ k_f^{(2)} &= 4.14 \times 10^{11} \exp(-84,900/RT) (\text{cm}/\text{sec}) \\ D_{\text{SiO}}^G &= 6.49 \times 10^{-11} (T)^{3.31} (\text{cm}^2/\text{sec}) \\ D_{\text{SiO}}^G &= 0.346 D_{\text{SiO}}^G (\text{cm}^2/\text{sec}) \end{aligned}$$

(3) 本研究における珪素の移動に対する律速段階は

単純に限定することはできず、温度・時間・溶鉄中の炭素濃度・ガス層の厚さなど、種々の要素によつて左右される、いわゆる混合律速である。

(4) 特に鉄中の炭素濃度、したがつて鉄中への炭素の吸収速度および吸収過程が、珪素の移動速度に対して重量な意味をもつものと思われる。

(5) 炭素飽和溶鉄中での珪素の拡散係数として、 1500°C $[\text{Si}] = 0.067 \sim 1.31\%$ の範囲で、

$$D = 5.0 \pm 3.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$$

なる値を得た。

本研究の一部は文部省科学研究費の援助を受けたことを付記する

文 献

- 1) 板谷, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 14
- 2) 金, 館: 学振54委, 反応小委資料, (Feb., 1967)
- 3) TOROPOV and BARZAKOVSKII: High Temperature Chemistry of Silicates and Other Oxide Systems, (1966), Consultants Bureau, New York
- 4) 板谷, 後藤, 染野: 学振54委 1090, (Oct., 1967)
- 5) W. A. KRIVSKY and R. SCHUHMAN, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 898
- 6) "JANAF Thermochemical Tables", U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards
- 7) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol I and II, (1963) [Addison-Wesley Pub. Co. Ltd., Massachusetts]
- 8) A. W. D. HILLES: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, (1967), p. 39, [The Institution of Mining and Metallurgy, London]
- 9) J. CRANK: Mathematics of Diffusion, (1956), p. 42 [Clarendon Press, Oxford]
- 10) L. BOGDANDY and W. Janke: Z. Elektrochem., 61 (1957), p. 1146
- 11) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: Can. Min. Met. Bull., 55 (1962), p. 444
- 12) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 13) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 14) 八木, 小野, 久保: 学振54委 (April, 1967)
- 15) 森山, 八木, 鞭: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 16) R. G. OLSSON and W. M. MCKEWA: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1518
- 17) R. B. Bird, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 502 [John Wiley INC., New York]
- 18) J. CHIPMAN: Steelmaking (The Chipman Conference), (1962), p. 3, [M.I.T. Press, Massachusetts]
- 19) P. M. BILLS and E. T. TURKDOGAN, unpublished data appeared in the paper: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 940
- 20) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 331
- 21) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: DOKLADY Akad. Nauk S.S.S.R., 145 (1962), p. 360
- 22) V. N. KALUNIN, O. A. YESIN and G. A. TOPORISHEV: Fizika Metall., 17 (1964), p. 88