

酸素濃淡電池の高温不均一反応の速度論的研究への応用*

後藤和弘**・雀部 実***・川上正博***

染野 檀*****・松下幸雄*****

Application of Oxygen Concentration Cells to Kinetic Study of Heterogeneous Reactions at Elevated Temperature

Kazuhiro GOTO, Minoru SASABE, Masahiro KAWAKAMI,

Mayumi SOMENO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

An oxygen concentration cell with zirconia and lime electrolyte has two characteristics in its performance at elevated temperature; First, the cell shows good reversibility against the change of oxygen pressure and temperature at the interface of the solid electrolyte and the electronic-conductor electrode. Second, the response time of the electromotive force is very short against the change of oxygen pressure and temperature.

The two characteristics have been applied to kinetic study of heterogeneous reactions at elevated temperature as follows:

(1) Gas composition profiles in the vicinity of the reaction surface have been continuously measured during the decarburization of liquid iron by carbon dioxide gas at 1550°C. It was shown that there is concentration gradient of carbon dioxide in the vicinity of the reaction surface and the gas phase is in unstable motion under the present experimental condition.

(2) Intraparticle gas composition of metal oxide powders has been continuously measured during the reduction by hydrogen gas and carbon monoxide gas. The change of the electromotive force demonstrated the step-wise change of the intraparticle gas composition in relation to the two intermediate phases equilibria.

(3) The rate of the change of oxygen pressure in the liquid metal and liquid oxide phases has been measured, when the oxygen pressure in the gas phase is quickly changed.

The micromechanism of the reactions under consideration was discussed from both results obtained by the electromotive force method and by other methods.

(Received Oct. 14, 1968)

1. 緒 言

K. KUIKKOLA and C. WAGNER¹⁾が 1957 年に高温型酸素濃淡電池の実験研究を発表してから約10年になる。その後世界各国でこの新しい実験的手法が種々の高温における物理化学の研究に応用されてきた。

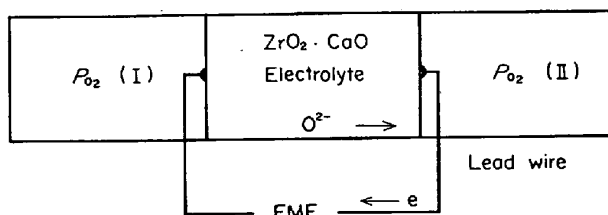
CaO を数パーセント含有する $ZrO_2 \cdot CaO$ 固溶体は 600 °C 以上の温度で純粋な酸素アニオン電導体となる。ゆ

えに、この螢石型結晶の $ZrO_2 \cdot CaO$ 固体電解質を用いて左記のごとく 600°C ~ 2000°C で作動する酸素濃淡電池をつくることができる。

この電池の平衡可逆起電力 E は左右の電極近傍における酸素分圧 $P_{O_2}(I)$ と $P_{O_2}(II)$ の差によつてきまる。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}(I)}{P_{O_2}^{1/2}(II)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで R = ガス恒数, T = 絶対温度, $n = O^{2-}$ イオンの電価, F = Faraday 恒数である。



* 昭和43年10月14日受付

** 東京工業大学 工博 Ph. D

*** 東京工業大学

**** 東京工業大学大学院

***** 東京工業大学 工博

***** 東京大学 工博

著者らはこの $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 固溶体を利用して熱力学的性質の新しい実測法を研究してきた^{2)~6)}。

熱力学的平衡実験を通じて高温における酸素濃淡電池の作動特性として次の点が明らかになった。

(1) 温度変化および電極近傍の酸素分圧変化に対する起電力の可逆性は非常によい。

(2) 電極近傍の酸素分圧の変化に対する起電力の応答時間は非常に短い。

一方鉄鋼製錬においてはガス還元反応、スラグ-メタル反応、脱炭反応等々実に数多くの不均一反応が生起する。鉄鋼製錬反応はどの一つを考えても生成系と反応系が単一相を形成することがまれであり、さらに高温で進行するため、それらの反応速論的研究は非常に困難になる。すなわち、不均一反応は、必然的に反応系と生成系の反応点あるいは反応面への輸送現象が反応の微細機構をいつそう複雑にしている。ゆえに、高温である不均一反応の反応量と時間の関係のみを測定しても、不均一反応の場合は、その機構や律速段階を解明することは非常に困難である。

前述のごく、酸素濃淡電池の起電力は read wire などの電子電導体と $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 電解質の接点界面近傍における酸素分圧によつて決まること、またその反応時間が非常に短いことを利用すると、高温不均一反応の reaction kinetics の研究に応用できうるはずである。

すなわち、ある大きさを有する物質中で高温 (600°C 以上) で不均一反応が進行している場合の酸素分圧を場所と時間の関数として実測できるわけである。

ゆえに本報告の第1の研究目的は、このような酸素濃淡電池の特性を応用して、高温で酸化物のガス還元反応脱炭反応、ガス-液体金属あるいはガス-液体スラグ反応が生起した場合の反応界面よりある距離だけ離れた物質中の酸素分圧の変化を反応進行中に連続的に測定する実験的方法を得ることにある。

第2の目的は、実験的に得られた酸素分圧の変化の結

果は不均一反応速度論の研究にどのような意義を有するか解析することにある。

本報告の大部分はすでに日本鉄鋼協会講演大会で口頭発表している^{7)~11)}。

2. 実験方法および実験操作

2.1 ガス濃度分布

固体グラファイトあるいは Fe-C 二元系液体に酸化性ガスを接触させ、高温で炭素の酸化反応を進行させた場合、反応表面近く的气体相中の酸素分圧は場所と時間によつて、いかに変化するかを測定した。

Fig. 1 は横型反応管に、長さ 10cm ほどの黒鉛板を入れ、 Ar-O_2 混合ガスを、図に示すごとく反応管の右側より 350cc/min の流速で供給した場合の、黒鉛板表面よりの高さ方向の酸素分圧の変化を測定した場合に用いた酸素濃淡電池を示している。

外径 8 mm、内径 5 mm、長さ 100 mm の $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 一端閉管を固体電解質に用い、内部に Ni+NiO 粉末混合体を Pt 導線とともに充鎮し基準極とする。

基準極の酸素分圧は既報^{2)~6)}のごとく、 $\text{Ni(S)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO(S)}$ の化学平衡により温度一定では一定の値になり、その平衡酸素分圧は計算によつて求められたものと一致することがわかっている。

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 一端閉管の外側に Pt 線を一卷きして、これをガス成分の検知極とする。図に示すごとく、裸の部分の検知極の高さを、黒鉛の反応表面より 2 mm~15 mm の範囲で上下し、電池の起電力を測定した。また、温度は、酸素濃淡電池に接している Pt-Pt-Rh 熱電対により測定した。

加熱には自動温度調節器のついた SiC 抵抗炉を用い、実験中の温度変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ で、 $\pm 5^\circ\text{C}$ の均熱範囲は 7~8cm あつた。

Fig. 1 に示す実験装置の操作方法は次のとおりである。

空気中で反応管中央に一定の高さで、Fig. 1 に示すごとく酸素濃淡電池を固定し、黒鉛板を入れずに、空気中で加熱する。所定の温度になって EMF が安定したとき、その値が、空気中の P_{O_2} と Ni+NiO 平衡の P_{O_2} の差より計算される理論起電力を示すことを確認する。次に反応管内に Ar-O_2 混合ガスを送入し、EMF が理論起電力になってから、低温部にある黒鉛板を静かに炉の中央に移動させる。

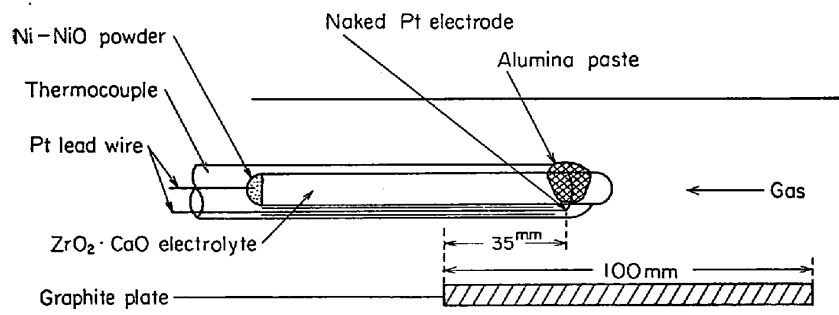


Fig. 1. Oxygen concentration cell assembly to measure oxygen pressure profile at graphite under isothermal condition.

起電力が安定したとき、その値をもつて、その高さにおける酸素分圧を計算する。

全く同様の操作を、酸素濃淡電池の高さを変えて行ない、黒鉛表面からの高さ方向の酸素分圧の変化を測定する。また Ar-O₂ 混合ガスの酸素分圧も変えて測定を行なった。

Ar-O₂ 混合ガスはそれぞれの清浄系列を通した後、毛管流量計で流量を調整して後、混合し反応管に供給した。

Fig. 2 は黒鉛、液体 Ni-C, Co-C, Fe-C および Fe-C-S 合金を CO-CO₂ 混合ガスで脱炭した場合用いた実験装置である。反応ガスの CO-CO₂ 混合ガスは反応管上方より内径 8 mm シリカ管で、ルツボ内に溶解している合金に吹きつける。ルツボは MgO あるいは Al₂O₃ 製で内径 32 mm 高さ 35 mm である。黒鉛の酸化の場合は黒鉛棒をけずつてルツボ内にびつたり入るような円柱状のものをづくり、その高さは液体 Fe-C 100 g の高さ 18 mm と一致させた。

合金の加熱は高周波加熱で行ない、温度は光温度計で測定した。実験中の温度の変動は ±10°C であった。ガス供給管と液体合金表面との距離は常に 20 mm と一定にした。

このような反応条件で脱炭反応が進行している場合の気相中のガス濃度分布を測定するために Fig. 3 示すような酸素濃淡電池を作製した。

電池は Fig. 1 と同じく、気相: Pt | ZrO₂·CaO | Pt : Ni+NiO (基準極) であり、Fig. 3 に示すごとく、長いアルミナ製の熱電対の保護管の先端に縦型に固定する。

測定用のガス検知極の Pt 線は ZrO₂·CaO 一端閉管

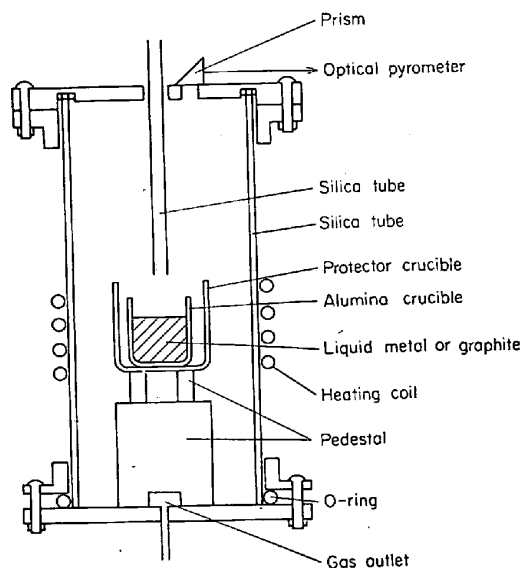
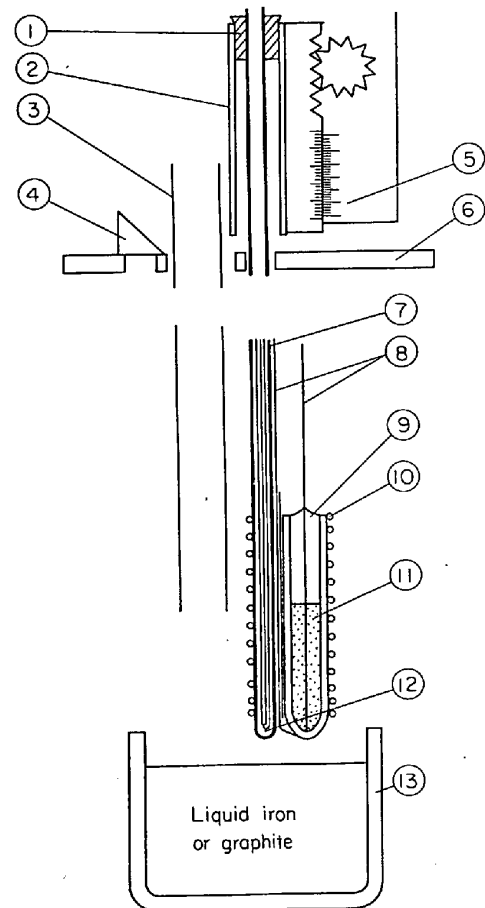


Fig. 2. Schematic diagram of reaction chamber.



- | | |
|-----------------------|--------------------|
| ① Rubber | ⑧ Pt lead wire |
| ② Alumina tube holder | ⑨ Alumina cement |
| ③ Quartz tube | ⑩ Shield wire |
| ④ Prism | ⑪ Ni-NiO powder |
| ⑤ Vernier scale | ⑫ Thermocouple |
| ⑥ Brass lid | ⑬ Alumina crucible |
| ⑦ Protector tube | |

Fig. 3. Schematic diagram of the cell assembly and the sample for decarburization by carbon dioxide.

の先端にカッターで小さなみぞをつけてその中に一巻き固定した。

Fig. 3 で⑪が Ni+NiO 混合粉末で⑫が電池の温度を測定するための熱電対である。また⑩は高周波誘導電流をさけるためのシールド線である。このような構造の電池を熱電対とともに、バーニアスケール付きの微動昇降装置によって上下させる。得られた起電力と電池の温度を自動記録計に自記させ、場所による変化と経時変化を測定した。

なお起電力と気相中の CO-CO₂-O₂ 中の CO-CO₂ の比は下記の式によつて計算した。

$$\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 0.302 + \frac{(10,130 - 46,140 E)}{4.575 T}$$

ここで、 E は Volts, T は °K である。

なお、上式が成立するための条件は $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$ なる化学平衡が成立していることである。

脱炭反応進行中のガス濃度分布の測定の実験操作は次のごとくである。約 100 g の Ni-C, CO-C あるいは Fe-C などの母合金を MgO あるいは Al_2O_3 ルツボに入れて Fig. 2 に示すごとく反応管の中央にセットする。反応管内に同じく Fig. 3 のごとき電池をセットし上方に電池を上げておく。

反応管内を真空にし、後浄化したアルゴンガスを導入する。約 20 min 以内で試料を所定の温度まで高周波加熱する。脱炭開始前に初期炭素分析用の試料をシリカ管で採取する。温度が安定化した後にアルゴンガスを CO- CO_2 混合ガスに切り換えて脱炭反応を開始する。脱炭反応進行中に微動昇降装置により、反応表面より種々の高さで EMF と温度を測定する。所定の脱炭反応時間の後に、高周波炉のスイッチを切り同時にアルゴンガスに切り換え急冷する。後、燃焼法により炭素分析を行ない脱炭量を測定する。

反応ガスの CO- CO_2 混合比は毛細管流量計で調節した。

2.2 還元中の金属酸化物粒間酸素分圧分布の測定法

Fig. 4 は Ar- H_2 ガスあるいは CO ガスにより還元反応が進行中の金属酸化物粒間の酸素分圧の変化を測定するため用いた電池の一例である。

外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 100 mm の $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ (3.85% CaO, 94.8% ZrO_2 , 0.83% SiO_2 , 0.25% TiO_2) の一端閉管の内部に 0.5 mm ϕ の白金線を Ni+NiO 粉末とともに詰め基準極にする。

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ の閉じた一端より 15 mm と 35 mm の 2 カ所に Pt 線を一卷きし、2つの電極をつくる。

この2つの電極のまわりに還元しようとする Fe_2O_3 , CuO あるいは WO_3 の粉末をつめる。一方側面と後方からの還元を防ぐため、側面は内径 15 mm ほどの不透

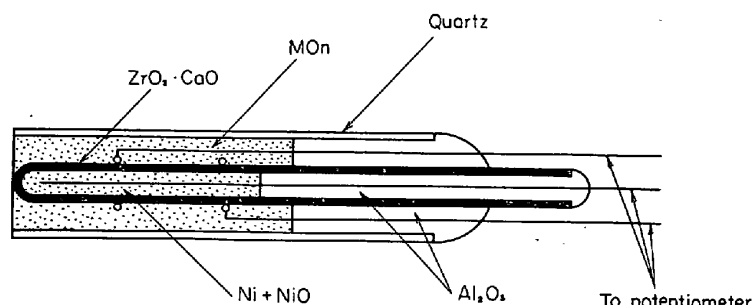


Fig. 4. Structure of the cell assembly to measure the change of gas composition in oxide powder during the reduction by hydrogen gas.

明石英管にし、後方は Al_2O_3 ペーストをつめる。 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管内部の NiO 粉末が H_2 ガスで早く還元され電池の寿命がなくなるのを防ぐため、内部は Al_2O_3 ペーストをつめる。ある電池においては電極の 1 本を後方の Al_2O_3 ペースト中に入れ、 Al_2O_3 ペースト中の P_{O_2} の変化を測定した場合もあつた。また、 Fe_2O_3 や WO_3 粉末表面の外側にガス検知極を固定した場合もあつた。

Fe_2O_3 , CuO, WO_3 粉末は化学試薬を用い、その粒径は数ミクロンほどであつた。この粉末を真比重の 30~35% につめた。

還元ガスは H_2 , H_2 -Ar 混合ガス, CO ガスでいずれも清浄系列を通した後、毛細管流量計で供給速度を反応時間中一定に保持した。

電池をセットする反応管は外径 5 cm, 長さ 70 cm 左右に水冷真鍮キャップつきの下透明石英管を用いた。反応管内のガスの置換をするために真空ポンプを用いた。加熱にはニクロム線抵抗炉を用い、その温度は反応管とニクロム線の間に入れた熱電対によつて自動調節を行なつた。

一方反応管中央部にセットした電池の温度は Pt-13% Rh-Pt 熱電対を電池の外側に接触させて測定した。

EMF は読み取り精度 0.01 mV のポテンシオメーターを用いて測定した。

実験操作には、還元する電池を反応管の中央に熱電対とともにセットする。電池の3つの極からのリードワイヤーと熱電対のリードワイヤーをとり出して、左右のキャップを閉じる。

次に反応管を空気中で加熱し、所定の還元温度にし、温度が一定になつたところで、真空にし、アルゴンガスを入れ、それから Ar- H_2 混合ガスに切り換えて WO_3 , CuO, Fe_2O_3 を一方の面から還元させる。還元温度は 600°C ~ 1200°C, ガス流量は 150~200 cc/min であつた。アルゴンガスを還元ガスに切り換えて後、EMF は

20~15 sec ごとに測定記録し、還元反応が進行中における粒間の H_2O - H_2 分圧の変化を P_{O_2} 分圧の変化として連続的に測定する。還元反応は完全に終了するまで続行せず途中で反応を中止し、試料を冷却して各部分の中間相の分布の様子を X-線回折にて同定し、EMF の変化の様子と合わせて、還元機構の考察を行なつた。

2.3 液体金属あるいは液体金属酸化物中の、酸素分圧の変化の測定法

Fig. 5 の (a) と (b) は液体銀および液体 PbO-SiO₂ 二元系中の酸素分圧が、気相中の酸

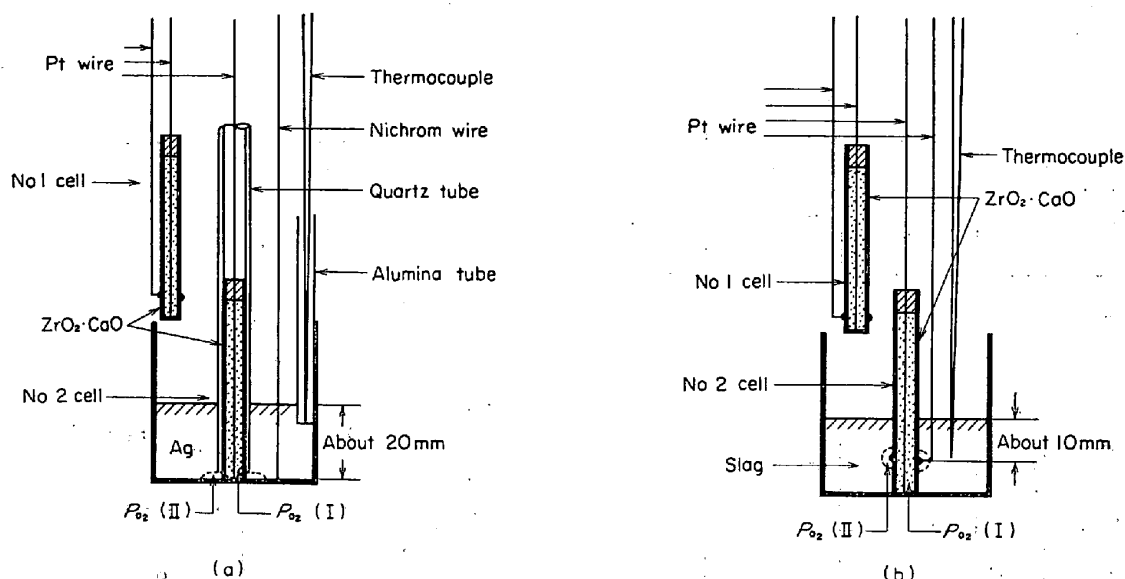


Fig. 5. Schematic diagram of the cell assembly used for liquid silver (a) and for liquid PbO-SiO₂ solution (b).

酸素分圧の変化に対応して、どのように変化するかを測定する方法を示す。(a)と(b)いずれの場合も気相中の酸素分圧の経時変化を測定するために Ni+NiO 混合体を基準極にした酸素濃度電池を液体表面の上方に固定してある。溶融銀の場合は電子電導体である液体銀と ZrO₂·CaO 固体との接点を銀浴の底部に限定するため図に示すごとく、石英管で ZrO₂·CaO 管の上方を絶縁する。すなわち、Ag 液体表面の酸素分圧を変化せしめたとき底部の酸素の chemical potential はどのように変化するかを測定できるように作製する。

一方 Fig. 5(b) の PbO-SiO₂ 液体の場合にはほぼ完全なイオン電導体であるので ZrO₂·CaO 管は一応絶縁をしなかつた。PbO-SiO₂ 液体表面より下方 10 mm の位置に Pt 導線と ZrO₂·CaO 固体を接触させることによつて、スラグ内の酸素の chemical potential の経時変化を測定した。

液体の温度は溶融銀の場合は保護管の中に入れた熱電対を浸漬し、測定し、液体 PbO-SiO₂ の場合は裸の熱電対を液体に直接浸漬して測定した。気相中および液体中の電池の起電力はそれぞれ別個の自動記録計 (input impedance = 10⁶ Ω) によつて測定記録した。

実験操作は Fig. 5 のごとく cell assembly を縦型の石英反応管に装入し、空気中で加熱する。

温度と起電力が安定し、EMF が理論値と一致するのを確認した後に、不純物として微量の酸素を含有するアルゴンガスを反応管におくる。この後の気相中、および液体金属およびスラグ中の酸素の chemical potential の経時変化を測定する。気相中の酸素分圧がほぼ一定にな

つた後に、アルゴンガスを純酸素ガスに切り換える。このような操作をくりかえして種々の温度、スラグ組成で起電力の経時変化を測定する。

3. 実験結果

3.1. ガス濃度分布の測定結果

Fig. 6 は Fig. 1 のごとく反応装置を用いて、Ar-O₂ 混合ガスを供給した場合の黒鉛表面より高さ方向の酸素分圧の変化である。

アルゴンガス流量 350cc/min に O₂ ガス 8cc/min と 4cc/min 加えて供給した場合の 2 つの実験結果で、図中の上方の平らな実線と点線は黒鉛板が入っていない状態での実測酸素分圧を示す。

上の実線では $P_{O_2} = 0.037$ atm に実測されているが、Ar と O₂ の流量より計算される値、0.0224 atm より少し大きい。 $P_{O_2} = 0.037$ atm は O₂ gas が 10cc/min で混合された場合に相当し、O₂ の微量の流量調整に誤差があつたためと思われる。

図中の実測点が異なつた印で示してあるのは数本の異なつた電池で実測したことを示し、測定値の再現性は非常によい。

実験温度の 800°C にて、黒鉛と平衡するガス相中の酸素分圧は約 10⁻²⁰ atm であり、表面ではかなり P_{O_2} が小さな値になつていことがわかる。

Fig. 7 は Fig. 2 との反応装置で Fe-C melt を 1550°C で純 CO₂ にて脱炭した場合の反応表面近傍の EMF と温度の変化の実測結果の一例である。Fe-C melt の温度は 1550°C であるが、Fig. 9 の温

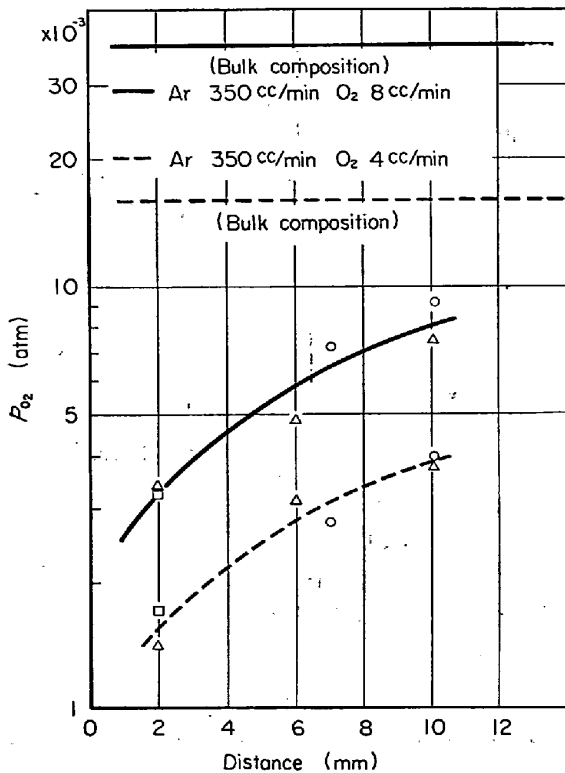


Fig. 6. Oxygen pressure profile in the vicinity of graphite when Ar-O₂ gas mixture supplied at 800°C under isothermal condition.

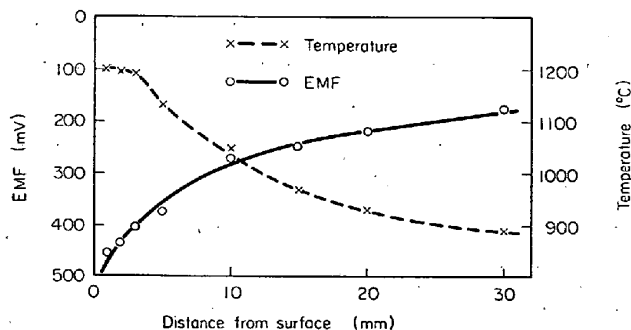


Fig. 7. An example of measured profile of EMF and temperature change with distance from reaction surface, when Fe-C melt was decarburized by pure CO₂ gas at 1550°C, flow rate of 200 cc/min.

度は電池と同時に上下させた Al₂O₃ 保護管中の熱電対によって測定された値である。Al₂O₃ 保護管と ZrO₂·CaO 一端閉管の肉厚はほぼ同一であるので、Fig. 9 で示す温度は電池の内部の温度にほぼ等しいと考えられる。

当然、外側のガス検知極の温度は Fig. 9 の温度とは異なると考えられるが、一応等温を仮定して、Fig. 9 のごとき各測定温度と EMF を用いてその高さにおける CO-CO₂ 混合比を計算した。

Fig. 10 は溶鉄と同一断面形状をした黒鉛円柱をルツ

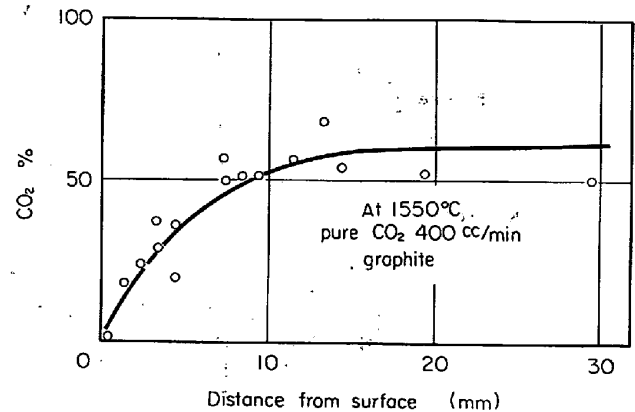


Fig. 8. Carbon dioxide gas distribution at the vicinity of the reaction surface of solid graphite.

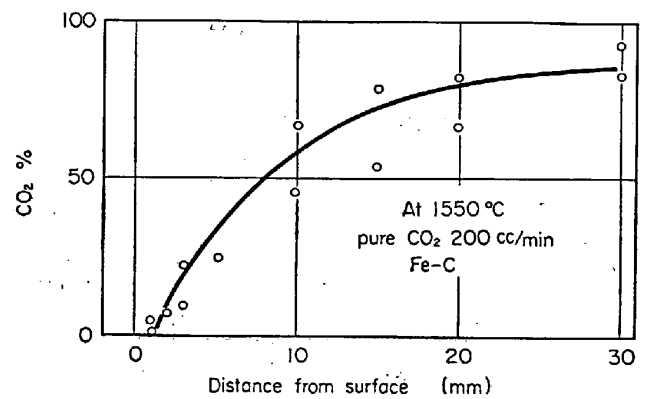


Fig. 9. Carbon dioxide gas distribution at the vicinity of the reaction surface of liquid iron.

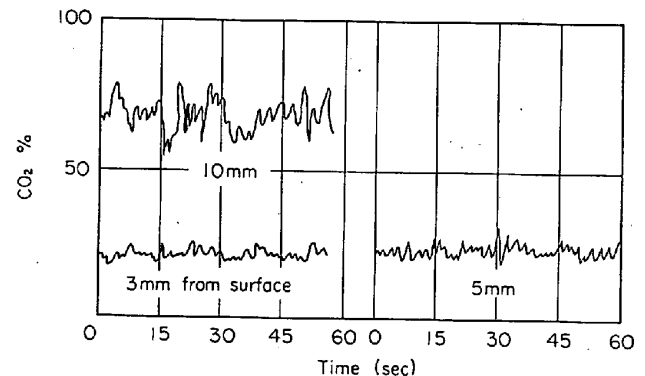


Fig. 10. Fluctuation of gas composition with respect to time.

ボ内で純 CO₂, 400 cc/min で酸化した場合の、反応表面よりの高さ と CO₂ % の関係を示している。

Fig. 8 の測定点のバラツキは数本の ZrO₂·CaO probe による別個の実験結果の再現性の程度を示している。

Fig. 9 は同様に Fe-C 浴を純 CO₂, 200 cc/min で脱炭した場合のガス濃布を示している。

Fig. 10 はガス相中の CO₂ % の“ゆらぎ”の程度を示しており、縦軸はそれぞれの高さ (3 mm, 5 mm, 10 mm) における %CO₂, 横軸は時間 (sec) を示してい

る。このような $\text{CO}_2\%$ の“ゆらぎ”は Fig. 2, Fig. 3 の実験条件では常に測定された。

つぎにガス分布測定結果の信頼性について考えてみる。

Fig. 6, Fig. 9, Fig. 10 に示された測定結果には次のとき 2 つの実験誤差を含んでいる。

(1) Fig. 1 と Fig. 3 両方の実験条件では $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管と Pt ガス検知極とは点接触していず、ある広がりをもつて接触している。ゆえにその接触面において P_{O_2} の差があると測定される EMF は混合起電力である。

(2) 脱炭反応は高周波炉で行なつたので、その場合の $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管の温度に差を生じ、結果として不等温条件下における EMF となる。

一方、Fig. 1 の場合は Air に対する EMF が理論値と一致しているので完全に等温起電力と考えられる。

この 2 つの実験誤差の程度を計算する方法はないわけではないが¹²⁾、1 つの目安として、Bulk 中の $\text{CO}_2\%$ は mass balance より計算すると約 50% CO_2 となるが、EMF で計算すると 60~70% CO_2 となる。

ゆえに次の 2 つの事実は確かめられたと言えるであろう。

第 1 に本実験のごとき反応条件ではガス相中に反応表

面より 20~30 mm の範囲でガス成分濃度勾配を有して脱炭反応が進行している。

第 2 に本実験のごとき反応条件では表面反応はかなりすみやかであり表面のガス成分濃度は平衡に近い値で反応が進行している。

次に Fig. 10 に示す測定結果は記録計の応答時間を考えると、ゆらぎの $\text{CO}_2\%$ 波の振幅は Fig. 10 に示す上限下限より実験には大きい。また周期は Fig. 10 の測定結果より短い。

このような現象は Fig. 1 の抵抗加熱の反応管では測定されず、高周波加熱による脱炭では常に測定されたのは、後者では反応管内の温度勾配が大きくガスの流れが乱流状態になっているためと思われる。ゆえにこの実験結果より 1 つの重要な結論が引き出せる。すなわち、本実験のごとき反応条件では脱炭反応の進行中はガス相中に数ミリメートル以上の厚さを有する完全な層流 (laminar elow) の形成はなくガス相は乱流に近い不安定流動をしている。

3.2 粒間ガス濃度分布の測定結果

Fig. 11 は Fig. 4 のごとき電池に Fe_2O_3 をつめて H_2 , $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス、純 CO ガスで還元した場合の粒間ガス組成の経時変化と同一形状の電池を縦型反応管につるして同一温度 (1000°C), ガス流量で還元した

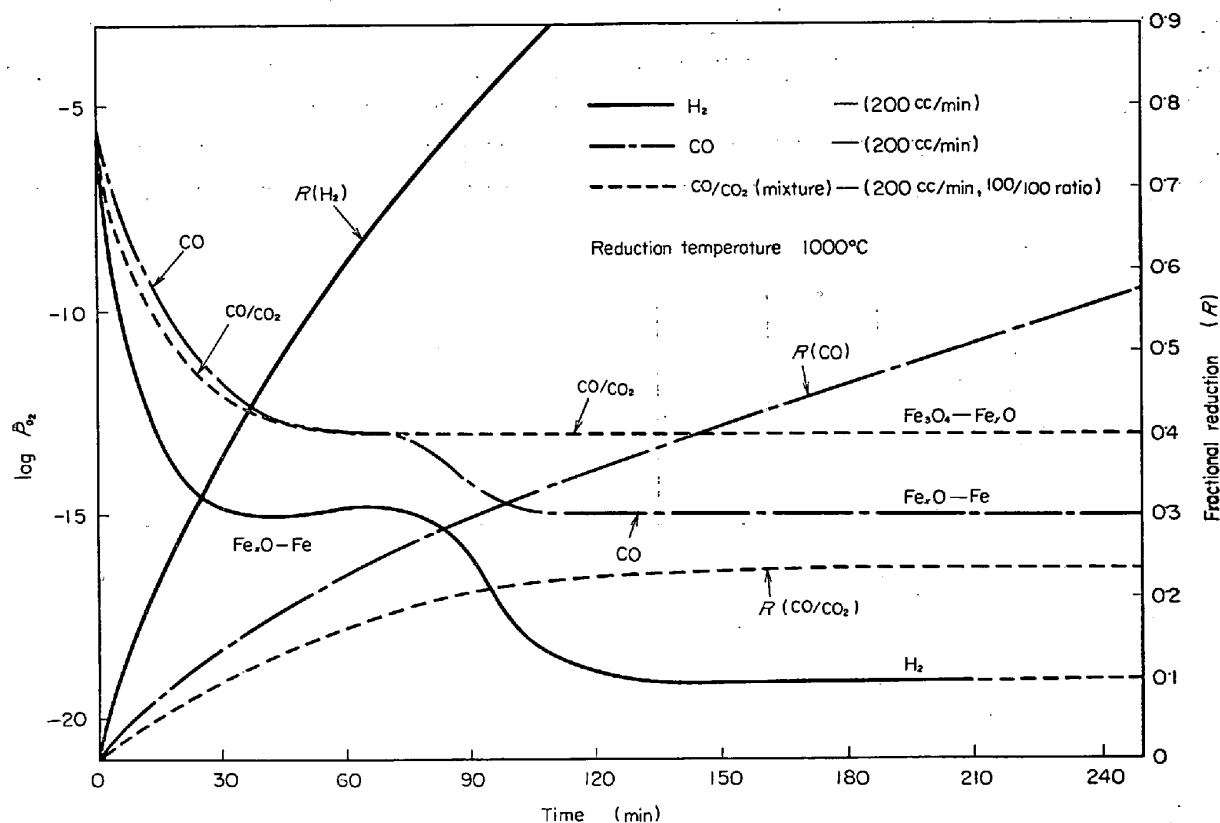


Fig. 11. Change of $\log P_{\text{O}_2}$ fractional reduction with time.

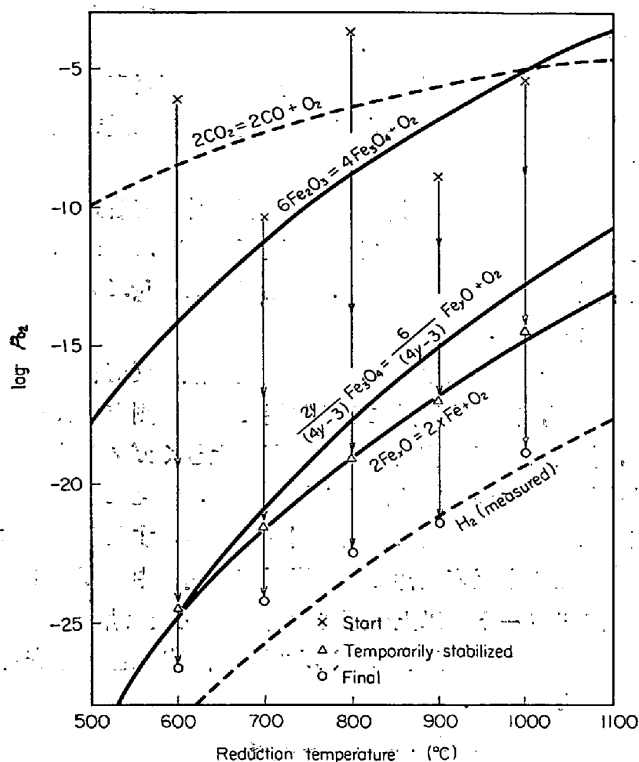


Fig. 12. Oxygen drop during reduction by hydrogen.

場合の還元率を熱天秤で測定した結果を示している。

Fig. 12 は同様の実験結果の H_2 還元の場合のまとめであり、図中の実線で示したカーブは、それぞれ、 $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 、 $Fe_3O_4-Fe_xO$ 、 Fe_xO-Fe の二相平衡酸素分圧の計算値である。

Fig. 12 において×印は還元前の粒間酸素分圧で、 H_2 を供給し還元をはじめると Fig. 12 に示すごとく△印の

ところで一時 P_{O_2} が一定になり、さらに還元を進行させると○印のところまで P_{O_2} が低下することを意味している。

Fig. 13 は H_2 による還元終了後、さらに CO_2 で酸化した場合の粒子間酸素分圧変化を示している。

これらの実験結果より、 Fe_2O_3 のガス還元率はなめらかに進行するが粒子間酸素分圧は階段状に変化することがわかった。

H_2 による還元の場合は $600^\circ C \sim 1100^\circ C$ の温度範囲ではみかけの還元速度は温度の上昇とともに大になった。一方粒間酸素分圧は $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ や $Fe_3O_4-Fe_xO$ 平衡値に全然とどまらずに、直接 Fe_xO-Fe 平衡値まで変化して、そこで止まることがわかる。

純 H_2 の場合は Fig. 12 に示すごとく、還元率がほぼ 100% になり Fe_xO がほとんどなくなるにしたがつて、さらに低下する。

一方 CO 還元の場合は、 $Fe_3O_4-Fe_xO$ の平衡酸素分圧のところで一時止まる。供給する $CO-CO_2$ 混合ガス中の CO_2 分圧を増大していくと、 $Fe_3O_4-Fe_xO$ の一時停止時間が大になり、Fig. 14 のごとく、 CO/CO_2 を 1:1 にすると $1000^\circ C$ では Fe_2O_3 は Fe_xO までしか平衡論的に還元されないの $Fe_3O_4-Fe_xO$ での停止時間が非常に長くなる。このことは Fig. 11 の破線で示した還元率の曲線とも合致している。

$CO-CO_2$ 混合ガス中の CO_2 含有量を増加するにしたがつて、 $Fe_3O_4-Fe_xO$ の停止時間が長くなり、かつみかけの還元速度は小さくなる。

Fig. 13 は酸素濃淡電池の可逆性が十分あることがわかると同時に CO_2 による酸化の場合は $Fe_xO-Fe_3O_4$ で

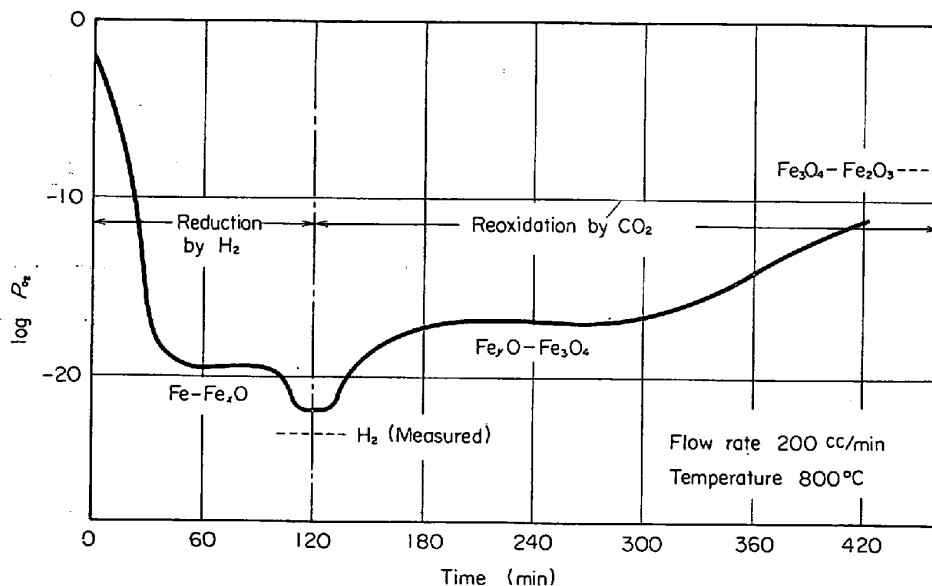


Fig. 13. Change of oxygen pressure during reduction and reoxidation.

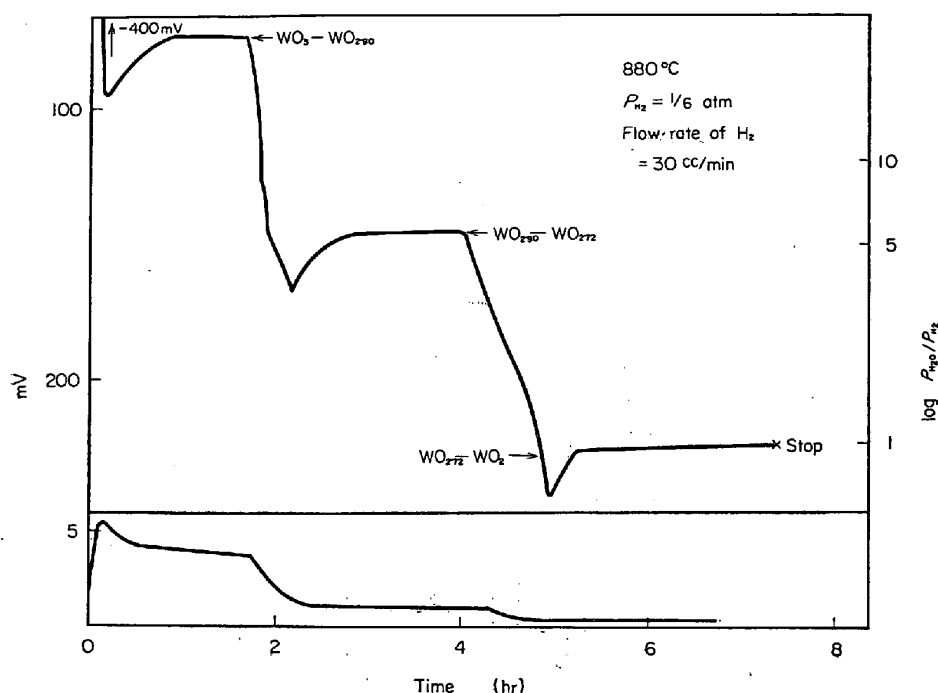


Fig. 14. Change of the EMF and the gas composition in pores of WO_3 with time at 880°C .

かなり長い間一時停止していることがわかる。

同様の実験を2つの目的で WO_3 , CuO についても行なった。

第1は上記のごとき粒間酸素分圧の階段的变化は Fe_2O_3 の還元の場合のみの特別な現象であるか否かを調べる。第2の目的として W-O 中間相に関する情報を得るため、還元実験を行なった。

W-O 系の中間相は従来数多く報告され¹³⁾, W_3O_8 , WO , WO_2 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2.72}$), $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2.90}$) WO_3 などが文献にみられる。

みかけ比重 30~40% につめた WO_3 粉末の H_2 による還元反応進行中にはどの中間酸化物が生成するであろうか。

Fig. 14 は WO_3 を H_2 還元中の粒間 H_2 - H_2O 組成の変化と EMF の変化の1例を示している。この図の下の方の部分には、表面より 15 mm と 35 mm の2カ所のガス検知極の間の起電力の経時変化が示してある。

同様の多くの結果より粒間ガス組成がかなり長時間一時停止している場合の H_2 - H_2O 組成は、それぞれ WO_3 - $\text{WO}_{2.90}$, $\text{WO}_{2.90}$ - $\text{WO}_{2.72}$, $\text{WO}_{2.72}$ - WO_2 および WO_2 -W の二相固体平衡の H_2 - H_2O 組成と非常によく一致することがわかる。

また、還元中の 15 mm と 35 mm 内部のガス組成はほとんど同一であることがわかった。

Fig. 15 はガス検知極を WO_3 が H_2 -Ar ガスと接触している表面に出した場合の実測結果である。

横軸が hr でなく min であることを考えると、還元ガスと接している表面では粉末内部より非常に速い P_{O_2} の低下があること、また $\text{WO}_{2.72}$ - WO_2 に相当するところで曲線におれめがあること WO_2 -W 平衡のところで停止があることなどがわかる。

Fig. 16 は後方からの還元を防ぐためつめた Al_2O_3 粉末内にガス検知極をつめた場合の測定結果であり、 WO_3 粉末内のガス組成と同じようなパターンで P_{O_2} が変化することがわかった。

Fig. 17 は CuO 粉末を 926°C と 827°C で還元した場合の測定結果である。 926°C では CuO は加熱中に Cu_2O に分解したのかあるいは還元速度が早いため CuO -

Cu_2O の二相平衡ガス組成に停止はみられなかった。一方 827°C では CuO - Cu_2O で停止がみられ CuO - Cu では停止がみられなかった。

Fig. 18 は WO_3 の測定結果をすべて図示している。図中実線は本実験で停止がみられた H_2 - H_2O ガス組成

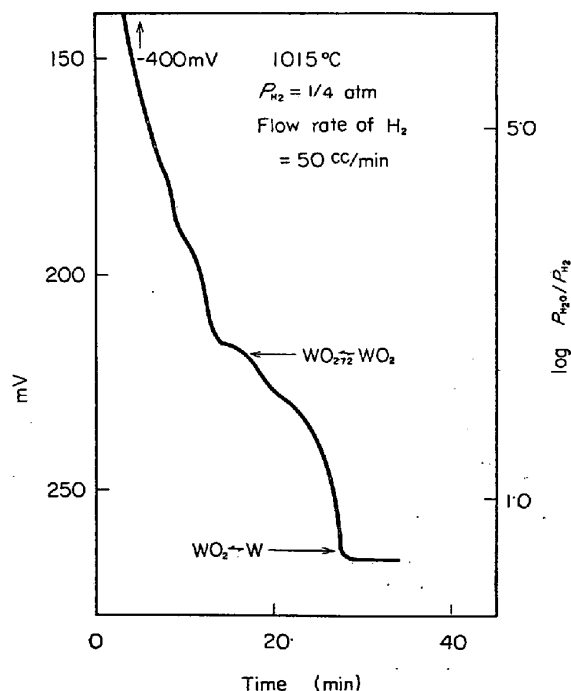


Fig. 15. Change of the EMF and the gas composition at the surface of WO_3 with time at 1015°C .

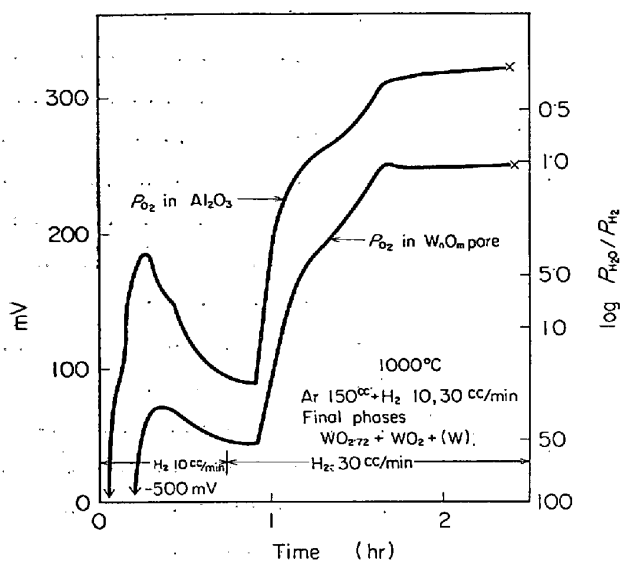


Fig. 16. Change of the EMF and the gas composition in pores of WO_3 and Al_2O_3 with time at 1000°C .

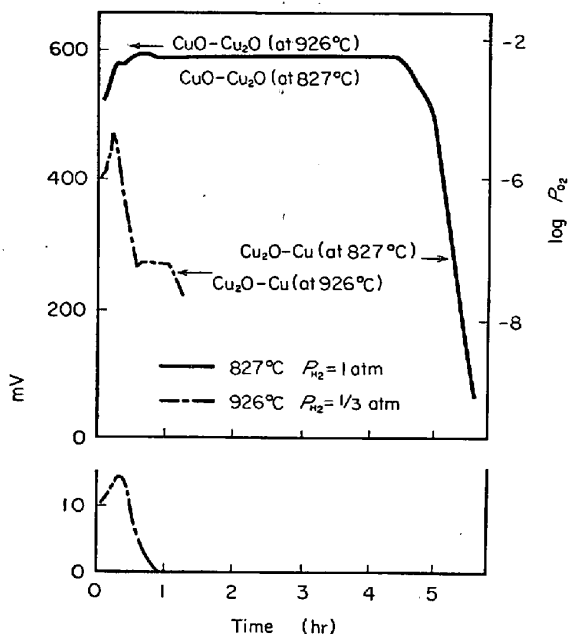


Fig. 17. Change of the EMF during the reduction of CuO at 827°C and at 926°C .

であり、 W-WO_2 あるいは $\text{WO}_2\text{-WO}_{2.72}$ では *M. J. POOL, G. R. St. PIERRE, and R. SPEISER*⁽¹⁴⁾ のガス平衡実験の結果とよく一致している。

一方還元反応途中で冷却した sample の X 線分析結果から次のことがわかった。

(1) 還元反応以前の WO_3 (monoclinic) 中に微量の $\text{WO}_{2.90}$ (monoclinic) が混入している。

(2) この WO_3 を空气中で 600°C 以上に加熱すると $\text{WO}_{2.90}$ のピークは消滅する。

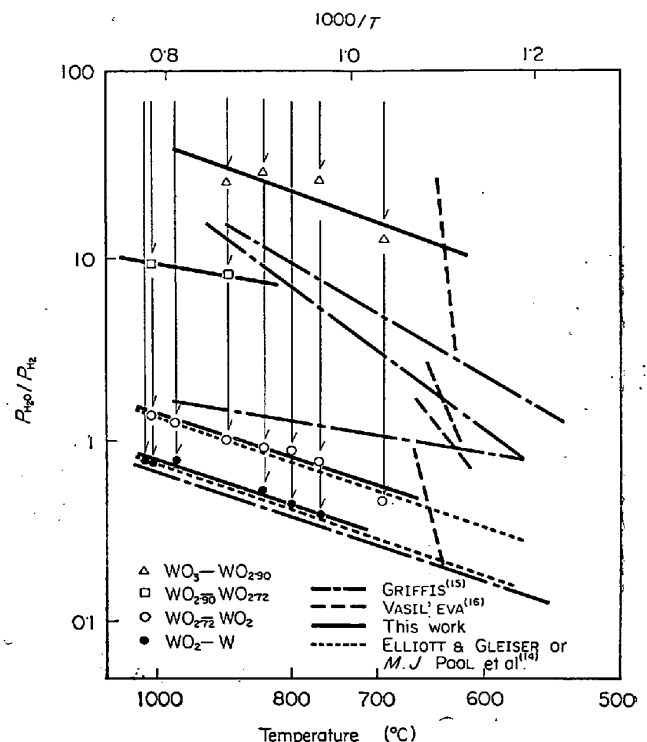


Fig. 18. Change of $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ in pores during reduction of WO_3 by gas mixture of argon and hydrogen.

(3) 浄化したアルゴン中で WO_3 試薬を 600°C 以上に加熱すると WO_3 が還元され $\text{WO}_{2.90}$ の量が増大する。

(4) ガス還元中 $\text{WO}_{2.90}$ の相は常に WO_3 と共存するか $\text{WO}_{2.72}$ と共存して存在し、単独では存在していなかった。

(5) $\text{WO}_{2.72}$ (ムラサキ色, モノクリニック結晶), WO_2 (カッ色, モノクリニック結晶) および W (銀白色, 立方晶) は別々に層状に生成し、分離と X 線回折による同定が容易であった。

以上の実験結果より次の2つのことがわかった。第1に中間層酸化物を有する Fe_2O_3 , CuO および WO_3 などを H_2 ガス, CO-CO_2 ガスで 600°C 以上で還元すると、粒子間ガス組成は中間相の二相共存平衡酸素分圧に相当するガス組成で停止し、階段状にガス組成が経時変化する。 WO_3 をガス還元すると中間相として $\text{WO}_{2.90}$, $\text{WO}_{2.72}$, WO_2 が多量生成されてから金属タングステンに還元されることが、EMF 経時変化と X 線回折結果より確かめられた。

この実験事実は、必ずしも W-O 系の中間酸化物は $\text{WO}_{2.90}$, $\text{WO}_{2.72}$, WO_2 以外には存在しないということの意味するのではなく、 $600^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲では少なくともこの3種の酸化物は安定に存在するという

ことを意味している。

また粒子間ガス組成については、本実験条件のごとくみかけのポロシティ 60~70% でつめて CO-CO_2 , $\text{H}_2\text{-Ar}$ ガス還元すると二相共存の組成で停止しながら階段状に経時変化することがわかるが、このような経時変化は反応条件を大きく変化すれば必ずしも観測されないであろう。

実験結果の再現性については、一時停止するガス組成については非常に再現性がよい。しかし一時停止時間と反応条件（温度、ガス組成、ポロシティなど）の相関については定性的な関係しか得られなかつた。このことは還元中のポロシティの変化、焼結現象、微細クラックの生成など複雑な因子が関係するためと考えられる。

また WO_3 還元の場合、粒子間酸素分圧が一度大きく下がって、また上がってある二相共存の値になる現象が常にみられたが、その原因は不明である。

3.3 液体金属およびスラグ中の酸素分圧経時変化の測定結果

製鉄製鋼反応にはガス相-液体スラグ相、あるいはガス相-液体金属相の間の酸化還元反応が多く生起する。ゆえに、このような高温における気-液間反応の Kinetics は重要な研究である。本研究においてはガス相中の酸素分圧を変化せしめた場合、液体金属あるいはスラグ中で酸素の化学ポテンシャルがどのような速度で変化するかを測定する実験方法を考えてみた。

Fig. 5(a), (b)に示すごとく、別個の酸素濃淡電池を2本つくり、1本は気相中に固定し、一方は液体金属中あるいは液体酸化物中に浸漬しておく。

Fig. 19 は 1050°C と 1105°C における気相中と液体銀中の酸素分圧の経時変化の実測例である。

Fig. 5(a)に示す cell assembly を空气中で実験温度まで加熱した。EMF と温度が一定になったとき2つの電池の EMF は同じになり理論起電力と一致した。净化しないアルゴンを 1000cc/min で供給した。Fig. 19 の 1050°C , 1105°C 両方の実験においても気相中の酸素分圧は急激に低下するが液体銀中の酸素分圧はかなりゆっくり低下する。Fig. 19 に示すごとく 300 min たつても気相中と液体銀中の酸素分圧は一致しなかつた。

もし、ここでアルゴンを止めて純酸素を供給すると、EMF ははじめの空気の場合より大きな値までもどり液相、気相両方の酸素分圧が急激に一致する。

Fig. 20 と Fig. 21 は純 PbO 液体と $\text{PbO-5\% SiO}_2$ 液体中の2つの実測例を示す。

Fig. 20 では気相中の P_{O_2} は急速に下がり、液体 PbO 中の P_{O_2} はそれにつれてゆっくり下がっている。

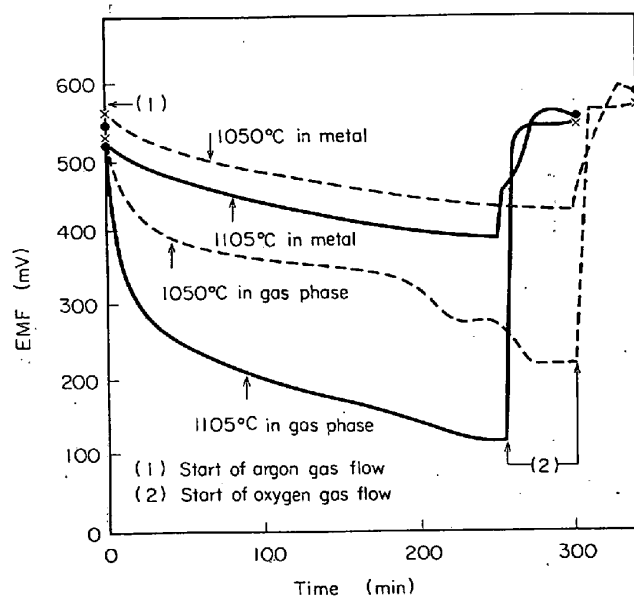


Fig. 19. Change of the EMF of the cells in gas phase and liquid silver at 1050°C and at 1105°C .

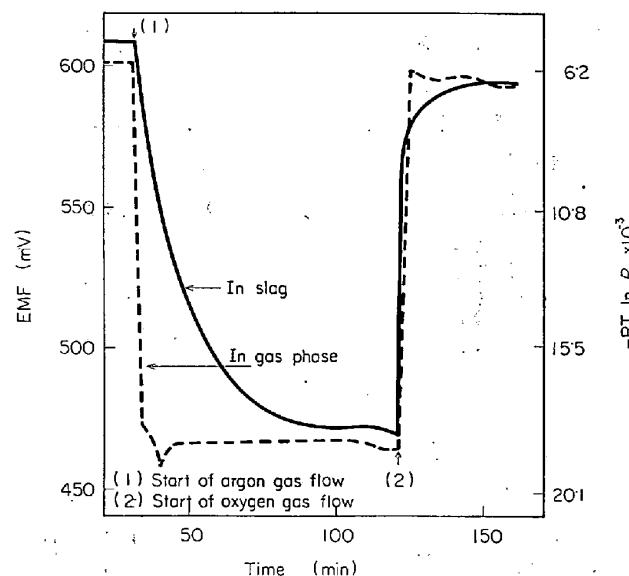


Fig. 20. Change of the EMF of the cells in gas phase and liquid PbO at 930°C .

アルゴンを空気に変えると、気相中、液相中共に急速にもとのEMFにもどる。

Fig. 21 では空気→アルゴン→純酸素→アルゴン→純酸素という気圧の変化を行なった場合のEMFの経時変化を示す。空气中で加熱して、はじめて酸素分圧を変化させるときはかなりゆっくり変化するがそれ以後は急速に変化することがわかつた。

このような実験は $\text{PbO-10\% SiO}_2$ 液体についても行なつた。それらの実験結果を現象論的にまとめると次のごとくなる。

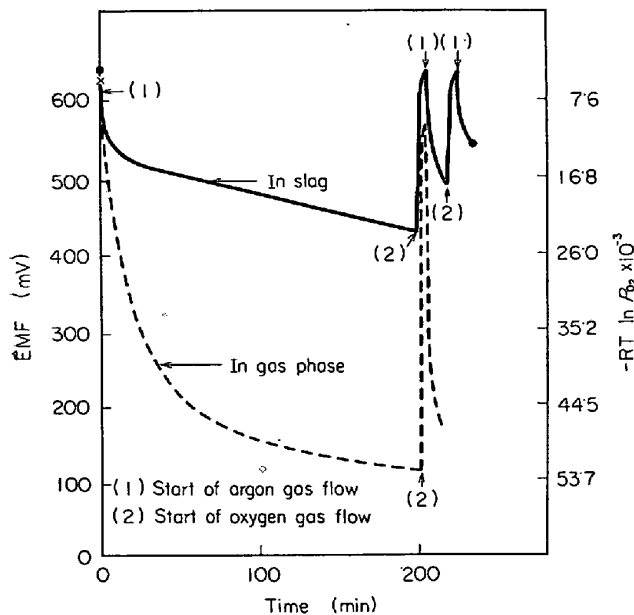


Fig. 21. Change of the EMF of the cells in gas phase and liquid $\text{PbO-5\%SiO}_2$ solution at 900°C .

(1) 気相中の酸素分圧を低下させると液体金属あるいはスラグ中の酸素分圧はゆつくり低下する。

(2) 再び気相中の酸素分圧を上昇すると液体中の電池のEMFは急激にもとにもどる。

(3) 液体 PbO-SiO_2 二元系中のみけの酸素分圧の低下速度は SiO_2 含有量が大になると大きくなる。

(4) 気相、および液相中の酸素濃度電池は共に酸素分圧の変化や温度の変化に対してよい可逆性を示した。

4. 実験結果の考察

4.1 脱炭反応機構とガス濃度分布の関係について

Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8, および Fig. 9 に示した, 脱炭反応界面近傍のガス濃度分布は, 反応機構の解明にどんな情報を提供しているであろうか. また Fig. 10 に示したとき, ガス相の“ゆらぎ”は反応の律速段階とどんな関係を有するのであろうか.

溶鉄の脱炭反応の速度論的研究はほかにもあるが^{21)~28)}, その反応機構は必ずしも明確にされていない。

脱炭反応進行中におけるガス濃度分布を測定する一方 Fig. 2 のとき反応装置によつて, 各種液体金属の脱炭反応速度と, 固体黒鉛の酸化速度を測定した。

実験結果は Fig. 22~24, および Fig. 25 に示してある。

Fig. 22 と Fig. 24 は固体黒鉛, 液体 Fe-C 系, Fe-C-S 系, Ni-C 系, および Co-C 系の反応表面積 8.05 cm^2 より反応により CO ガスになった脱炭の grams 数

を示している. 測定温度は 1550°C で, 純 CO_2 ガスを 200 cc/min の流速で石英管より, 反応表面にふきつけた. 炭素濃度変化の範囲は Fe-C 系では $4.41\% \sim 2.30$

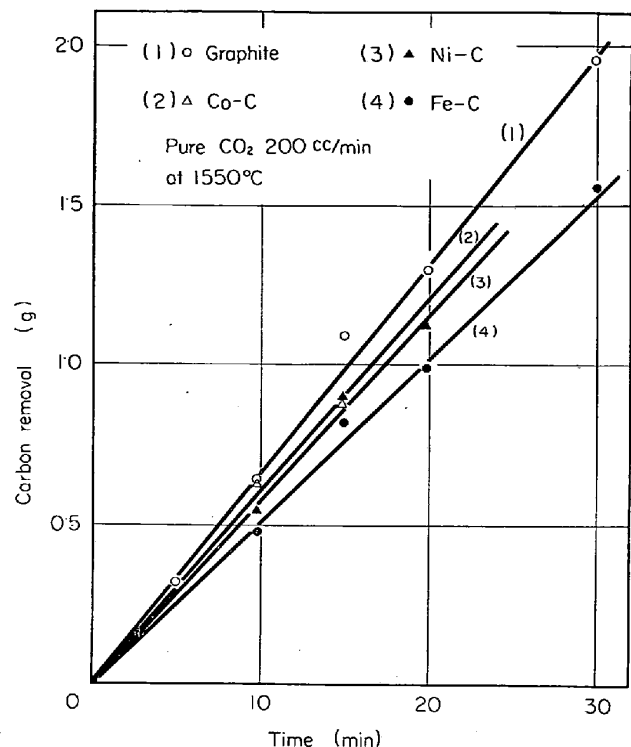


Fig. 22. Relation between carbon removal and time at 1550°C .

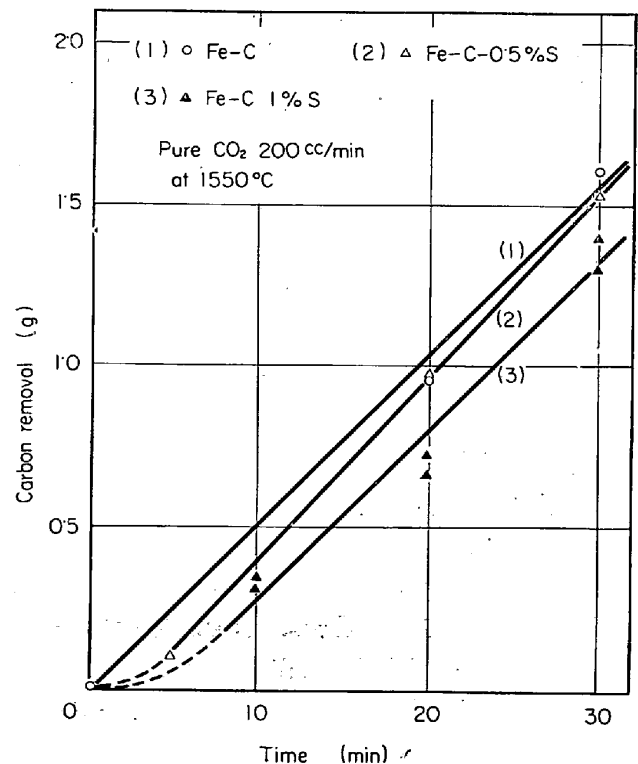


Fig. 23. Relation between carbon removal and time for Fe-C-S melts.

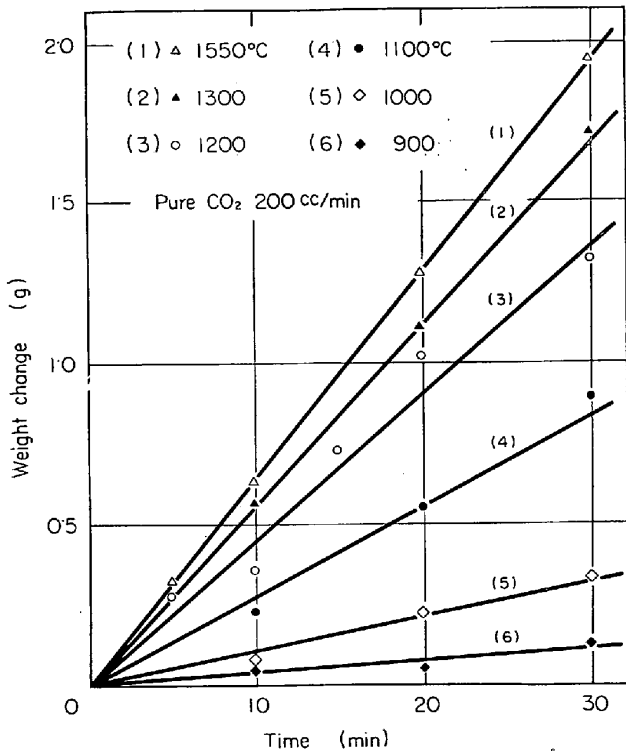
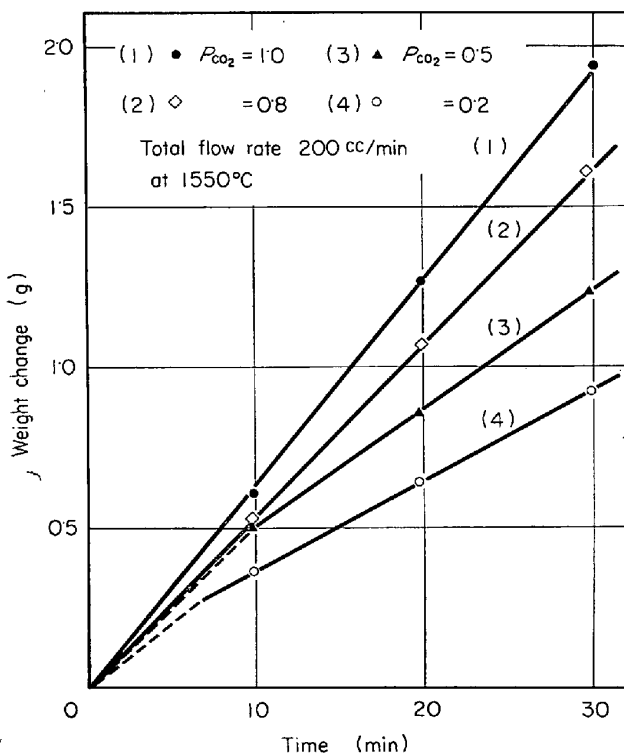


Fig. 24. Relation between weight change and time for solid graphite.


 Fig. 25. Relation between weight change and time, when partial pressure of CO_2 is changed.

%, Ni-C 系では 1.84%~0.70%, Co-C 系では 1.85%~0.60% であった。

Fig. 23 は Fe-C 系と、それに表面活性剤である S

Table 1. Apparent rate of decarburization of liquid metals and graphite at 1550°C.

	Crucible	Reaction rate
Graphite	Sintered alumina	8.14mg/cm ² ·min
Ni-C alloy	"	7.36
Co-C alloy	"	7.38
Fe-C alloy	Fused alumina	6.87
Fe-C alloy	Sintered magnesia	6.55
Fe-C-S(1%)	"	6.52

 Table 2. Apparent rate of oxidation of graphite for various P_{CO_2} , and temperature. (mg/cm²·min)

Temp.	P_{CO_2} =0.2	P_{CO_2} =0.5	P_{CO_2} =0.8	P_{CO_2} =1.0		
	200cc/min	200	200	100	200	400
900°C					0.50	
1000					1.12	
1100	1.24	2.05	2.30		3.60	
1200					5.47	
1300					7.09	
1550	3.36	4.48	6.84	8.22	9.87	17.5

を含有せる Fe-C-S 系の脱炭測定結果を比較してある。反応条件は Fig. 22 のそれと同一である。Table 1 に炭素の酸化のみかけの反応速度を mg/cm²·min で示してある。

Fig. 24 は反応表面積 8.05cm² の場合の 900°C ~ 1550°C における黒鉛の酸化速度を示している。

Fig. 25 は CO-CO₂ 混合ガスの CO₂% を変化せしめたときの 1550°C における黒鉛の変化速度を示している。

以上の実験結果は Table 2 にまとめて示してある。実験結果を要約すると次のごとくなる。

(1) みかけの反応速度は炭素濃度にほとんど依存しない。(ただし, %C の範囲は 4.3~2.3% C-Fe, 1.84~0.70% C-Ni, 1.80~0.60% C-Co)

(2) 同一反応条件下では液体 Ni-C 系, Co-C 系, Fe-C 系, および固体黒鉛のみかけの反応速度はあまり大きな差はない。

(3) みかけの脱炭速度は表面活性剤である S を添加しても (0.50%, 1.5% S) 影響をほとんどうけない。

(4) 黒鉛の酸化速度は CO-CO₂ ガスの流速と組成に大きく依存する。

表面反応律速について

もし脱炭反応が, SWISHER and TURKDOGAN²⁸⁾ の主張するごとく表面における反応により律速されるなら次のごとく実験事実を得られなければならない。

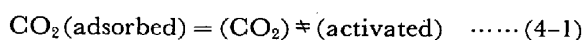
(1) ガス相中は均一なガス濃度分布を示し、反応速度は反応系ガスの供給速度に依存しない。

(2) 反応条件が同一なら、Fe-C, Ni-C, Co-C, solid graphite などの反応系物質の相違により、みかけの反応速度に差違がみられてもよい。

(3) S のような表面吸着原子が多量存在すれば、反応速度は影響をうけるであろう。

(4) 脱炭のみかけの反応速度恒数の対数と絶対温度の逆数は直線関係を満足しなければならない。

SWISHER and TURKDOGAN²⁸⁾によると、CO-CO₂混合ガスによる脱炭反応速度は吸着された CO₂ 分子が活性化状態の (CO₂)^{*} を経て分解する速度によつて律速されるとしている。



反応速度式は次のごとく示している。

$$\frac{d n}{d t} = -K'(1-\theta)P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots (4-3)$$

$\frac{d n}{d t}$ の単位 (g-mol CO₂ per sq. cm. cos) は $\frac{d \% \text{C}}{d t}$ になおすと、

$$\frac{d \% \text{C}}{d t} = -\frac{1200}{f l} K'(1-\theta_0) \cdot P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots (4-4)$$

ここで f は溶鉄の密度、 l は溶鉄の深さ、 K' は恒温反応恒数、 $(1-\theta_0)$ は vacant surface sites の割合、 P_{CO_2} は反応系ガス中の CO₂ 分圧を、それぞれ示している。

(1) ガス濃度分布の測定結果をみると脱炭反応表面上の CO₂ 分圧は非常に小さく、かつその近傍 15~20 mm にわたつて CO₂ の濃度勾配が存在している。表面反応がおそくて律速段階になっているということは、このガス濃度分布の測定結果だけでも否定される。

また、本実験結果でも他の研究^{21)~26)}と同様に脱炭反応速度は CO-CO₂ の流速に大きく依存している。この事実は CO-CO₂ の流速の項を含まない (4-4) 式と矛盾している。

(2) Fig. 26 と Fig. 27 はみかけの反応速度と CO₂ 分圧の関係を示している。反応速度は P_{CO_2} に比例するのか $\ln(1+P_{\text{CO}_2})$ に比例するのかどちらとも結論できない。しかしガス濃度分布の実験結果より表面上の P_{CO_2} は非常に小なることがわかるので、(4-4) 式の P_{CO_2} に供給ガス中の P_{CO_2} を用いるのは全く事実と合致していないことがわかる。

(3) 合金の種類(Fe-C, Ni-C, Co-C, etc) および S の添加によつてみかけの反応速度に差異が生じない。

HALDEN and KINGERY¹⁸⁾ および他の研究者^{20, 29, 30)}によ

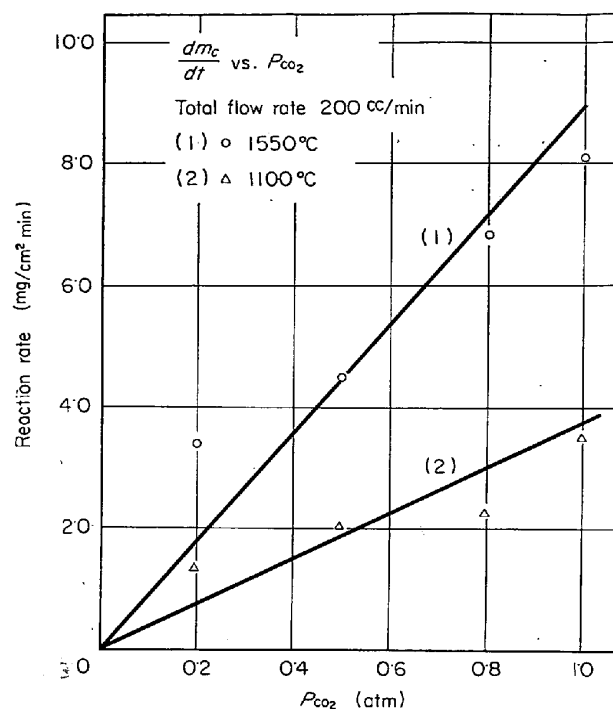


Fig. 26. Relation between reaction rate, dm_c/dt and partial pressure of CO₂, P_{CO_2} .

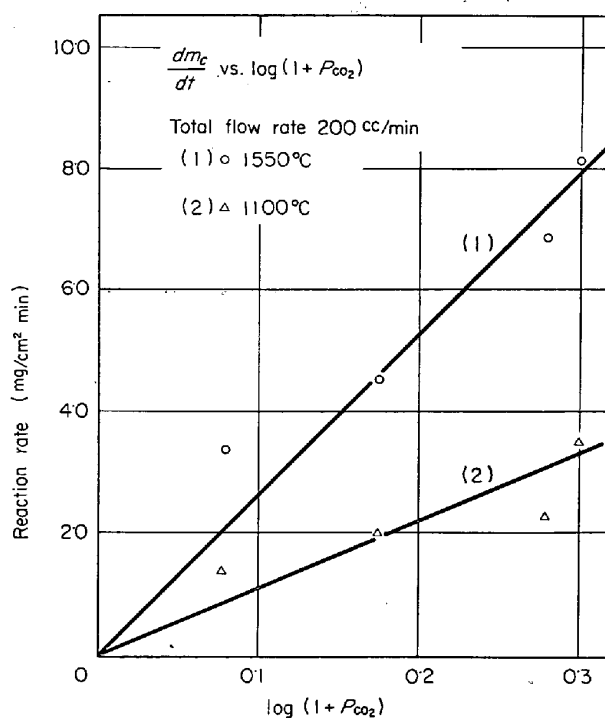


Fig. 27. Relation between dm_c/dt and $\log(1+P_{\text{CO}_2})$.

ると硫黄は溶鉄の表面張力を非常に低下せしめる。Fe-S 二元系において、Gibbs 恒温式は次のごとくなる。

$$\Gamma_S = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_S} \quad \dots\dots (4-5)$$

ここで Γ_S は過剰表面イオン濃度 (atm/cm²) σ は

表面張力 (dynes/cm), k はボルツマン恒数, 1.38×10^{-16} dynes·cm/degree) a_S はヘンリー基準の wt% S 表示法による S の活量を示す。

$d \ln a_S = d \ln [\text{wt\% S}]$ を仮定すると, すなわち S の活量がほぼ Henry の法則を満足すると仮定すると, 1570°C で計算すると Γ_s は 7.5×10^4 sulphur 原子/cm² (0.01% S 以上) という値を得, これは液体鉄表面の monolayer coverage に相当する。本実験のごとく, S = 0.5, or 1.0% を含有する場合には当然 monolayer coverage になり $(1-\theta_0) \approx 0$ となり S の添加によりも (4-4) 式が正しいとすれば, 脱炭速度は非常に小さくならなければならない。しかし, 実験結果は S % によつてみかけの反応速度は変わらない。

ゆえにこの事実は表面化学反応律速と矛盾している。

(4) Fig. 24 に示したとき, みかけの反応速度と温度の関係を, アレニウスプロットしてみると, 直線関係を得られない。温度の高い範囲では, 温度の影響は小さくなる。この事実も表面化学反応律速と矛盾する。

(5) Fig. 28 は供給した純 CO₂ ガスの何%が反応によつて消費されたかというマスバランスからの計算結果を示し, 横軸は純 CO₂ ガスの流速を示している。CO₂ の利用率は流速が大になるに従つて小さくなるが, しかし少なくとも 40% 以上は反応によつて消費されていることがわかる。もし, 表面反応律速であれば, ガスの利用率は一定になり, かなり小なる値になるであろう。

以上の(1)~(5)の事実はすべて, 表面化学反応律速の考え方に矛盾するので, SWISHER and TURKDOGAN の提唱する反応機構は正しくないと結論せざるを得ない。

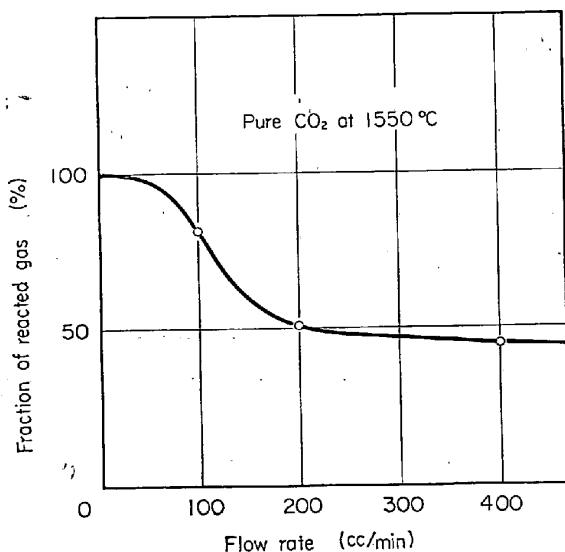


Fig. 28. Fraction of reacted CO₂ gas vs. flow rate of pure CO₂.

ガス側境界層中のガス拡散律速について

脱炭反応進行中, ガス側に stagnant layer が形成し, その中の CO₂ の拡散が脱炭反応の律速段階となるとすれば下記のごとき実験結果を得なければならない。

(1) stagnant layer の厚さは, ガス流速によつて変化し, したがつて脱炭速度も変化するであろう。

(2) もし, stagnant layer の厚さが同じで, 他の反応条件が等しければ, 合金や黒鉛の種類によらず, 脱炭速度はほぼ等しいであろう。

(3) 表面吸着元素はみかけの脱炭速度に影響をおよぼさない。

(4) みかけの反応速度恒数の対数と絶対温度の逆数は直線関係にならない。

(5) stagnant layer の外のガス組成は均一になるであろう。もし, 脱炭反応表面の上方に厚さ δ の stagnant layer が形成するとすれば, CO₂ 定常物質移動密度, J_{CO_2} は次のごとくなる。

$$J_{\text{CO}_2} = -\frac{DP}{RT} \frac{dN_{\text{CO}_2}}{dx} + (J_{\text{CO}_2} + J_{\text{CO}}) N_{\text{CO}_2} \dots (4-6)$$

ここで J は flux/cm², D 相互拡散恒数, N_{CO_2} は CO₂ モル分率, P は全圧, dN_{CO_2}/dx は stagnant layer の濃度勾配である。

1 モルの CO₂ が反応すると 2 モルの CO ガスが生成されるので, $J_{\text{CO}} = -2J_{\text{CO}_2}$ となる。これを (4-6) 式に代入し, x を $0 \sim \delta$ で積分すると,

$$J_{\text{CO}_2} = -\frac{P}{RT} \cdot \frac{D}{\delta} \ln \frac{1+N_{\text{CO}_2}}{1+N_{\text{CO}_2}^*} \dots (4-7)$$

普通は溶鉄中の wt% C の変化を測定するので (4-7) 式をもう少し便利にすると,

$$\frac{d\%C}{dt} = -\frac{1200}{f l} \frac{D}{RT \delta} \ln \frac{1+P_{\text{CO}_2}}{1+P_{\text{CO}_2}^*} \dots (4-8)$$

ここで $P_{\text{CO}_2}^*$ は溶鉄中の C と平衡する CO₂ の分圧を示す。液体 Fe-C-O 系と CO-CO₂-O₂ ガス系との平衡実験によると ²¹⁾ C % が 0.20% 以上では $P_{\text{CO}_2}^*$ は非常に小さくなり, 無視できる。

(4-8) 式で示される反応速度式が実験結果と矛盾なく合致するか否かを以下に検討してみる。

(1) 実測されたみかけの反応速度, 温度, 計算によつて求めた CO₂ の拡散係数を (4-7) 式に代入すると拡散層の厚さ, δ が計算される。純 CO₂ ガスの流速が 100cc/min, 200cc/min, および 400cc/min で黒鉛を酸化した場合の δ の値はそれぞれ 14.0 mm, 11.6 mm, および 6.7 mm となる。

δ の値は, 流速が大になるにしたがつて小さくなる。

一方, 酸素濃淡電池によるガス濃度分布を Fig. 10 お

よび Fig. 11 でみると、たしかに反応表面上方 10~20 mm の間に CO_2 の濃度勾配が実測されている。

(2) (4-7) 式あるいは (4-8) 式によると、拡散層の厚さ、 δ が等しければ、黒鉛、合金の種類にかかわらず脱炭速度は等しくならなければならない。本実験結果はこの事実とほぼ一致している。すなわち、Fig. 22, Fig. 23 に示してあるごとく、Fe-C, Fe-C-S, Ni-C, Co-C および黒鉛のすべての場合について、反応条件が等しければ脱炭速度はほぼ等しくなっている。

(3) 上記(1)と(2)のみを考えるとガス境界膜拡散律速は一見正しいようであるが、Fig. 10 に示すとき、反応界面近傍においてガスの流れは決して層流でない。ガスは乱流状態と層流の状態の間の不安定な状態で運動していることがわかる。

Fig. 1 に示したような横型の反応管（厳密には層流を得るため水平より 15° 傾けてある）の場合は Fig. 12 に示すような CO_2 ガス濃度の“ゆらぎ”は実測されなかった。

酸素分圧の変化に対する電池起電力の応答時間が短いことは、すでに前報告で十分確かめられている^{2)~6)32)}。

反応管内に SiO_2 管で供給された CO-CO₂ ガスはノズルの先端で線速度、数 cm/sec で脱炭反応表面をたたく。ゆえにこのことと Fig. 10 の実験事実より、十数ミリメートルくらいの stagnant layer が形成しているとは結論できない。

ゆえに脱炭反応は stagnant layer の形成を仮定した (4-7) 式や (4-8) 式で進行すると考えるのは、用いた仮定が事実と合致しないので厳密には正しくない。

しかし、BAKER, WARNER and JENKINS²⁷⁾は (4-7) 式あるいは (4-8) 式は正しいと結論している。彼らの実験はレビテーション法によつて粒状の溶鉄の脱炭速度を実測している。彼らの実験結果からマスバランスの計算をして CO_2 の利用率を計算すると、 CO_2 の流量によつて 10^{-2} ~ 10^{-3} と非常に小さくなる。他の研究者^{21)~26)28)}の利用率や本研究の場合の利用率は数十パーセントであり BAKER et al.²⁷⁾の値は 1~0.1 パーセントと小さかったのはガス-液体の接触法が異なるためであろう。利用率が小さいことと、計算によつて求めた δ の値が小さな値であるため、彼らの論文には自己矛盾はない。

便宜的に層流拡散層を仮定して導いた (4-7) や (4-8) 式はほぼ実験結果と合致するからといって、実際の現象が単純に層流ガス拡散で律速されていると考えるのは厳密ではない。酸素濃度電池を用いた本実験のガス濃度分布や CO_2 濃度の“ゆらぎ”の実測より、脱炭速度は不安定運動しているガス相中の CO_2 あるいは CO ガスの

移動が律速になつているということが結論される。ただし、完全な乱流状態か、層流状態であるというわけでもなさそうなのでガス成分の移動速度を数式化するのは困難であろう。

溶融金属中の炭素の拡散律速について

液体合金に対流がない場合は 18 mm の深さの静止浴中の炭素の非定常拡散は計算できる。しかしながら、合金は高周波加熱のため激しく運動している。ゆえに対流を無視して C の拡散を計算するのは全然実際におきている現象と合致しない。さらに固体黒鉛の酸化速度と数種の液体合金の脱炭速度がほぼ等しいという実験結果は、浴中の C の移動が律速になつていないことを示している。

さらに、もし C の浴中の拡散が律速になるから、表面の平衡 C は常に零に近いような、本実験のごとき場合は脱炭速度はガス供給速度やガス組成に関係がないはずである。ゆえに、炭素の拡散律速は全く正しくないことが明らかである。

以上の討論を要約すると、酸素濃度電池によるガス濃度分布とガス組成の「ゆらぎ」の実測結果から脱炭反応の化学反応律速は正しくないことがわかった。また、単純なガス拡散式は実際におきている現象とは厳密には合致しないことがわかった。炭素濃度の高い溶鉄の脱炭は反応界面近傍の不安定な運動をしているガス相中の複雑な輸送現象によつて律速されることがわかった。

また C の melt 中の拡散が律速になるという考えは全然正しくないことがわかった。

なお、反応条件の非常にことなる低 C 濃度範囲や、転炉の脱炭などは本研究の範囲外である。

4.2 結粒子間ガス組成と還元反応について

酸化鉄ペレット、あるいは鉄鉱石のガスによる還元は製鉄反応の重要な反応であるため数多くの研究がある。

固体とガスが反応して、他の固体とガスが生成する反応は反応面が物理的にも、また化学的にも不均一であるため、反応の微細機構は複雑になる。たとえば Fe_2O_3 が H_2 ガスと反応して Fe と H_2O を生成する場合を考える。

(1) Fe_3O_4 , Fe_xO などの中間相は、いつどこで生成され、それぞれの純粋な化学反応速度はどのように定義されるか。

(2) 中間相の生成と粒子間ガス組成とはどのような関係を有するか。

(3) 化学反応の点、およびそこまでの H_2 や H_2O の輸送はどのようになっているか。

(4) 化学反応が進行中におけるポロシティの変化

焼結，クラックの生成などの物理現象は，みかけの還元速度にどんな影響を与えるか。

(5) 外側ガス相中のガス濃度分布はどうか。

これらの問題について実験的に解明を与えるためには多くの方法を併用して研究を行わなければならない。しかるに従来の研究方法は(a)重量変化や排ガス組成の変化より平均のみかけの還元速度を測定する方法，(b)顕微鏡やX線などによる相の同定を行なう2つの方法しか用いられていなかった。

このような「(a)みかけの還元速度の測定」は全体の重量変化はわかつて便利ではあるが，還元反応の微細機構の解明にはあまり役に立たない。

また，(b)の相の同定は一般に常温に冷却後，不連続的に行なうところに問題がある。

しかるに，本報告に述べた，酸素濃淡電池の起電力測定は反応の進行に何ら影響を与えることなく，連続的に上記の(1)，(2)等に対して今まで得られなかった情報を与える。

Table 3 にこれらの実験方法の比較をしてある。

みかけの還元反応を実測し，多くの仮定を用いて導いた速度式と比較検討した研究が種々報告されている^{33)~51)}。

これらの速度式の導出には下記のような問題点を含んでいる。

(1) 還元前，後球形で体積変化がない。

(2) 律速段階を(a)ガス境膜，(b)還元した部分の pores 内の物質移動，(c)反応界面における化学反応のいずれか，あるいは混合律速を仮定して，みかけの重量

Table 3. Comparison of the three methods to study on reduction of oxide powder with gases.

Measurement of degree of reduction by weight change of oxides or by change of composition of waste gases.	Good for determination of "average" degree of reduction but less information about the micro-mechanism of reduction.
Determination of oxide phases during the reduction by microscope and X-ray method.	Some information about the micro-mechanism of reduction but mostly intermittent on "quenched" samples.
Measurement of change of composition of gas phase in pores during reduction by the EMF method.	Continuous determination of composition of gas in pores during reduction will give some new information about the micro-mechanism but no information about the average degree of reduction.

変化測定のみより還元反応速度を説明しようとしている。

(3) topochemical に反応が進行し，反応界面で生成されるガスの発生速度は球形試料中を移動する速度と等しいという，定常状態を仮定している。

(4) Labyrinth factor や porosity や吸着効果などを考慮に入れているが，その定量的な解明には問題が多い。

(5) 全体のみかけの反応速度を種々の律速段階で究明しようとするあまり，たとえば還元反応進行中における porosity の変化，クラックの生成と伝播，粒子間ポア内でのガス組成分布などのような微細な変化に対する究明があまりない。

以上のごとく金属酸化物のガスによる還元に関する速度式の研究は多くあるが，反応進行中に生起している微細な現象に対する解明が不十分であるため，上記のごとき多種多様な速度式が提出されていると考えられる。

本実験で得られた粒子間のガス組成の経時変化のみより上記の速度式のどれが，どんな反応条件のとき正しいかを検討することは不可能であるが次の新しい事実がわかった。

粉末粒子で構成されるペレット内のポア内のガス組成は還元反応進行中スムーズな変化をするのではなく，二相平衡値に関係して階段状に変化する。この場合，反応が topochemical に進行しても，あるいはしなくても階段状に変化する。

もし，このような不均一反応において「反応速度」や「反応速度恒数」が定義されうるとすれば，それらは非常に大きな値であるに違いない。また，たとえ topochemical に反応が進行するとしても，その実際の反応表面積は界面の凹凸によつて大きな値になるであろう。

また，ポーラスな酸化鉄の H_2 gas や CO ガスによる還元では生成される鉄もポーラスとなる。これらの3つの条件があるためポア内のガス組成は二相平衡値になると考えられる。

X線回析結果と EMF の経時変化より前述のごとく， WO_3 の水素還元では $WO_3 \rightarrow WO_{2.90}$ と $WO_{2.90} \rightarrow WO_{2.72}$ の2つの段階は topochemical に進行するが $WO_{2.72} \rightarrow WO_2$ と $WO_2 \rightarrow W$ の2つの段階は topochemically には反応が進行しないことがわかった。

また，EMF の経時変化より還元反応のどの段階が比較的早いか遅いかということもわかる。たとえば，早い段階ではポア内のガス組成は二相平衡のガス組成で停止せずにカーブに折目が出るだけとなる。

Fe_2O_3 粉末ペレットの場合は本実験結果に示すごとく

H₂ 還元の場合は Fe₂O₃→Fe₃O₄ あるいは Fe₃O₄→Fe_yO の二相平衡値に停止せず, Fe_xO→Fe の二相平衡値にのみ長い停止がみられる。

このことは, Fe₂O₃→Fe₃O₄, Fe₃O₄→Fe_yO の各段階が Fe_xO→Fe の段階に比較して非常に早いことを意味している。

また, Fe_xO→Fe の反応がおそくて, この反応が律速になっているという説が従来よりあつたが, もしこの説が正しいとすれば, ポア内ガスの組成が Fe_xO→Fe 二相平衡値に近い値であるという本実験の結果は反応の駆動力が反応界面近傍で小さくなっていることを示している。

みかけの速度式と真に生起している微細な現象とが明確に関係づけるための1つの実験的手法として, ポア内ガスの経時変化が今後役に立つであろう。

(Ⅳ)-(C) 液体金属およびスラグ中の酸素分圧の経時変化の考察

Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21に図示した液体金属中および液体酸化物中の酸素分圧の経時変化はどのように解釈されるであろうか。

第一に液体銀中についてであるが, O₂ ガスと溶解しているOは次の化学反応で関係づけられる⁵²⁾。

$$\begin{aligned} \text{O (in liquid Ag)} &= \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gas}) \\ \log \frac{[\text{wt}\% \text{O}]}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} &= \frac{724.6}{T} - 1.107 \end{aligned}$$

1 気圧の O₂ ガスの下で溶解する酸素量は 1000°C で約 0.29 wt% O, 1100°C で約 0.26 wt% O となる。

ゆえに, 液体銀中の酸素分圧は ZrO₂·CaO 固体電解質に接触している部分の液体銀中に溶解している酸素量により上式によつて決まる。

気相中の P_{O₂} を変化すると電池の EMF は次のごとく経路で変化する。

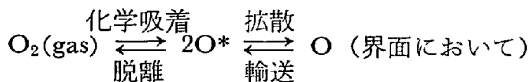


Fig. 19 の結果はOの液体銀中の拡散によつて EMF が変化したものと仮定しさらに Fig. 29 のごとく電池を作製して EMF の経時変化を測定した。

本実験のごとく深さ l , 底よりの距離 x における酸素含有量が非定常拡散によつて変化すると仮定すると次式のごとくなる⁵³⁾。

$$\begin{aligned} \frac{C-C_0}{C_i-C_0} &= 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \\ &\cdot \exp \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \end{aligned}$$

ただし C_i は表面濃度, C_0 ははじめの濃度である。

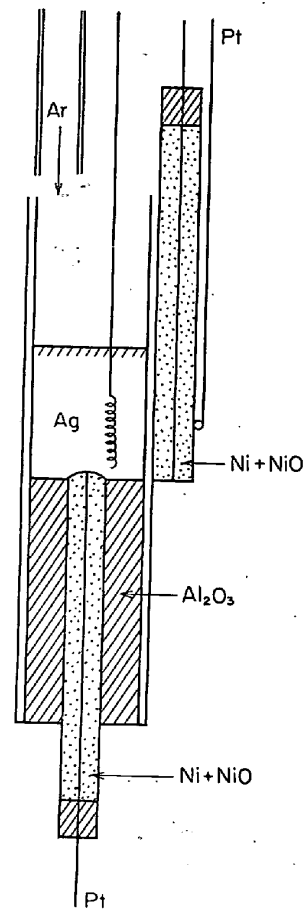


Fig. -29. Cell assembly used for determination of diffusion constant of oxygen in liquid silver.

上式のΣの項は実際に計算すると $n=3$ ですでに非常に小さな値になるので, それ以降の項は計算する必要がない。

上式より計算した EMF の経時変化と実測結果を Fig. 30~Fig. 32 に示してある。これらの図中で点線のカーブは, $D=10^{-4}$ cm²/sec, あるいは $D=10^{-3}$ cm²/sec の場合の計算による EMF の経時変化である。この3つの図における測定温度は 1090°C ± 20°C であり D は約 $4.5 \pm 0.5 \times 10^{-4}$ cm²/sec となる。この値は MIZIKAR et al.⁵⁴⁾, PARLEE et al.⁵⁵⁾, 本間信吾, 佐野信雄, 松下幸雄⁵⁶⁾らの液体銀中のOの拡散係数の実測結果とほぼ一致している。ゆえに本研究で得られた EMF の経時変化は液体銀中のOの非定常拡散によつて決まると考えてほぼ間違いない。

なお, EMF 測定により銀中のOの拡散速度を測定した研究は 1966 年に RICKERT and STEINER によつて発表されている⁵⁷⁾。

次に Fig. 33 のごとく2本の電池を作製し, 気相中の P_{O₂} の変化を右側の電池により測定し, 液体銀中の P_{O₂}

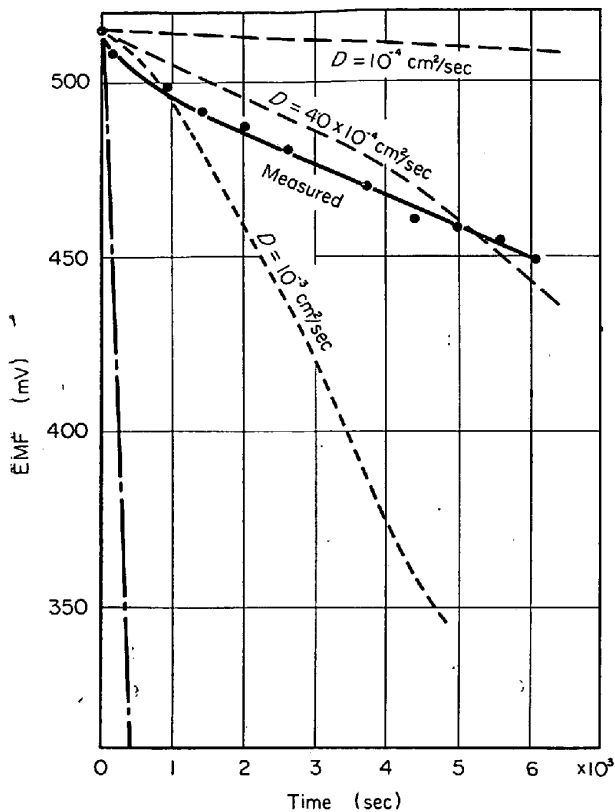


Fig. 30. Change of EMF of the cells in liquid silver at 1110°C.

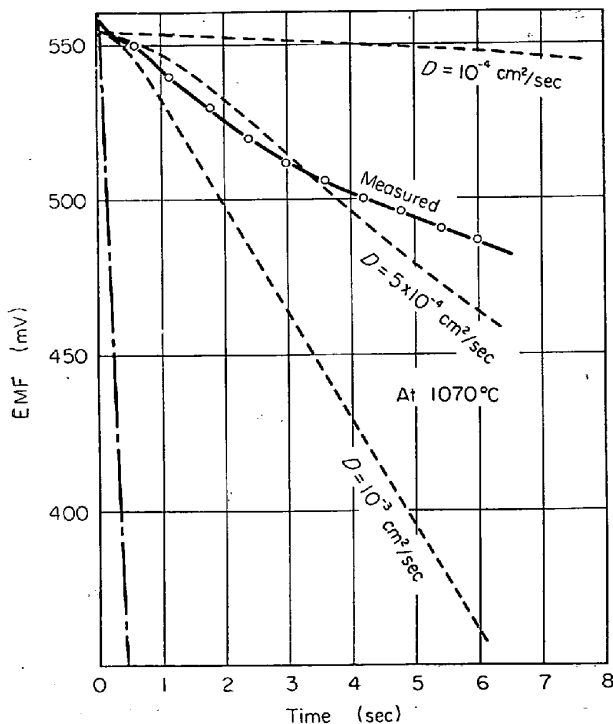


Fig. 31. Change of the EMF of the cells in liquid silver at 1070°C.

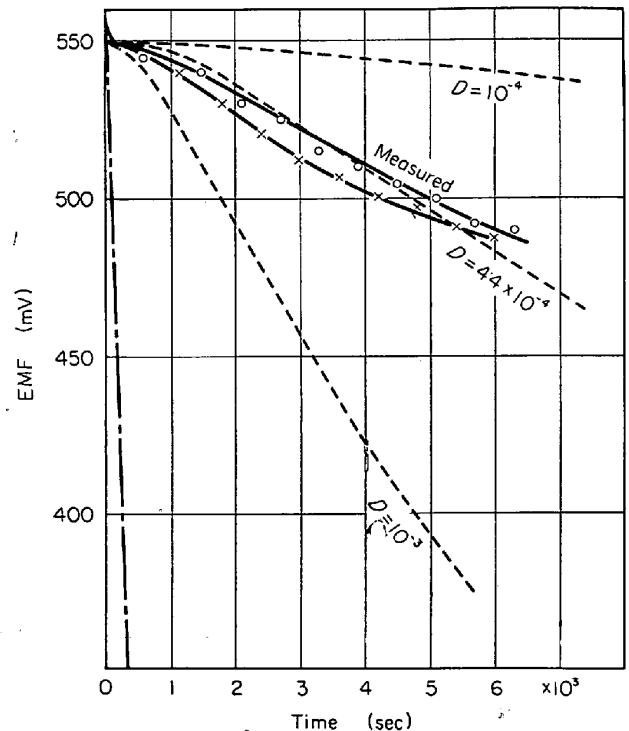


Fig. 32. Change of the EMF of the cell in liquid silver at 1080°C.

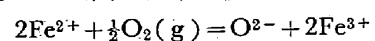
の変化を左側の電池で測定してみた。

右側は内部に $\text{Ni} + \text{NiO}$ 混合粉末をつめ基準極にした。左側は内部に Ag を 2.0cm の高さに溶解した。EMF が $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 内壁と Ag 液体の界面全体の P_{O_2} の平均値のような値でまゐるのか、あるいは外壁に一巻きした白金線の位置に相当する内壁のごく限られた部分の O によつてきまゐるかを調べるためにこの実験を行なつた。

測定結果を Fig. 34 に示した。図中の一点鎖線は右側の電池で測定したガス中の EMF の経時変化を示している。

点線は 2.0cm 深さの液体中の真中 1.0cm 深さの点における O の経時変化より求めた EMF の経時変化で、実測値は $D = 2.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ にほぼ近い。

ゆゑに、この結果から考えると、EMF は外部白金線と最も近い $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 内面近傍の O あるいは P_{O_2} によつて決まると言える。次に Fig. 22 あるいは Fig. 23 に示した液体酸化物中の P_{O_2} の経時変化はどのように解釈されるであろうか。液体酸化物中の P_{O_2} はどんなイオン種によつて決まるか不明であるので、上記のごとき液体金属中の P_{O_2} の場合のように単純にはわからない。ただ下記のごとく、たとえば $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ 系の場合は電価を異にするイオン間の化学平衡によると考えられる。



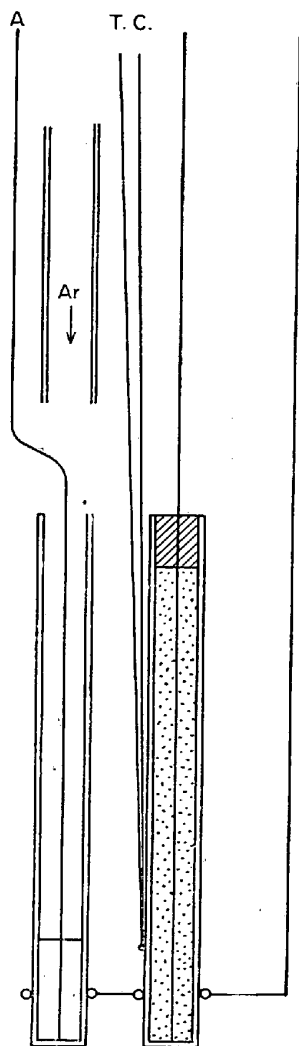
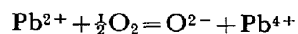


Fig. 33. Cell assembly to check the characteristics of cell performance in liquid silver.

また、本実験のごとく、 Pb^{4+} の絶対量が非常に小であらうと考えられる場合でも Pb^{4+} の活量というものは考えられるので下の化学平衡できまると考えてもよい。



上の2つの化学式をみると、液体酸化物中の酸素分圧は液体酸化物を構成している各イオン種の活量と O^{2-} イオンの活量、すなわち塩基度によって決まるわけである。

空気中で加熱して、EMFが一定になった後、argonに変えた後の気相中と液体 $PbO-SiO_2$ 中のEMFの変化を Fig. 35 に示す。図中一点鎖線は気相中の $\log P_{O_2}$ の変化を示している。 PbO 中に SiO_2 の含有量が増加するにしたがってEMFの経時変化がおそくなることわかる。

次に Fig. 36 に示すとき電池をつくり、液体内部のどの辺の部分の P_{O_2} を EMF が示すかを調べてみた。

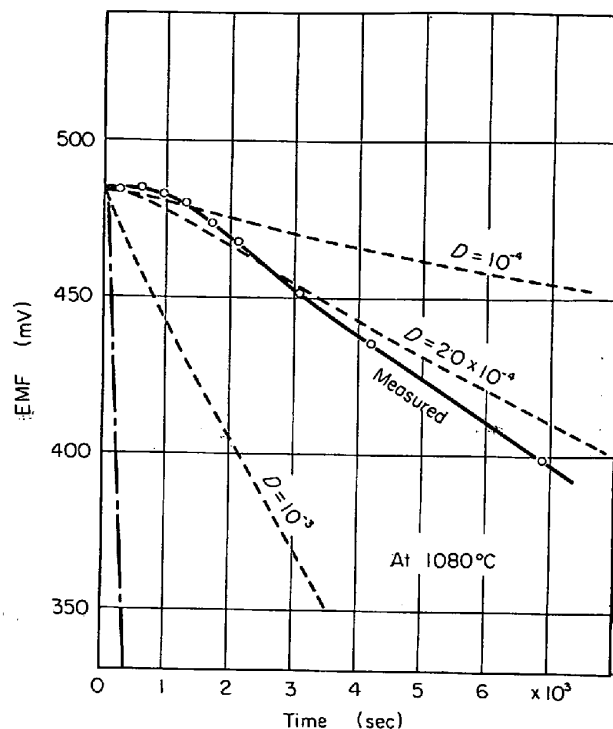


Fig. 34. Change of the EMF of the cell in liquid silver at 1080°C.

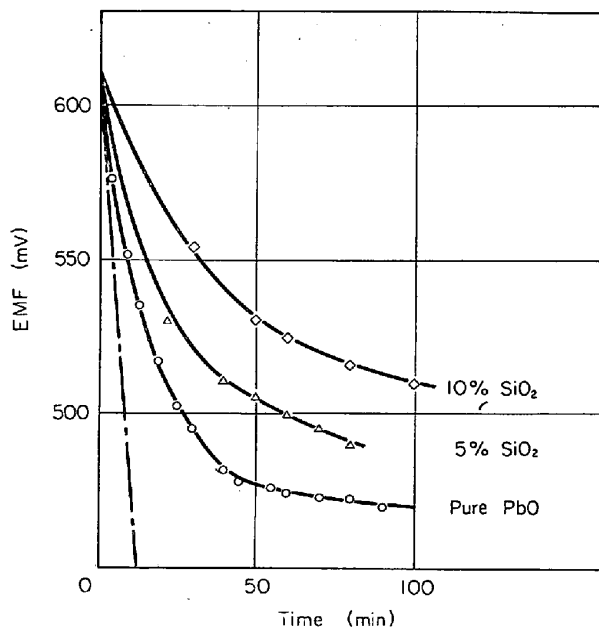


Fig. 35. Change of the EMF of the cells in various molten oxides at 950°C.

右側の電池は気相中の P_{O_2} を測定するためであり、左側のは $ZrO_2 \cdot CaO$ 管内に $PbO-SiO_2$ を溶解して電極を1本入れ、外壁に高さを変えて一巻きずつ、白金を独立してまきつけた。

ゆえに電極はA, B, C, D, Eと独立して5本ある。

気相中の P_{O_2} を測定するにはB-C間 (B-D, B-E

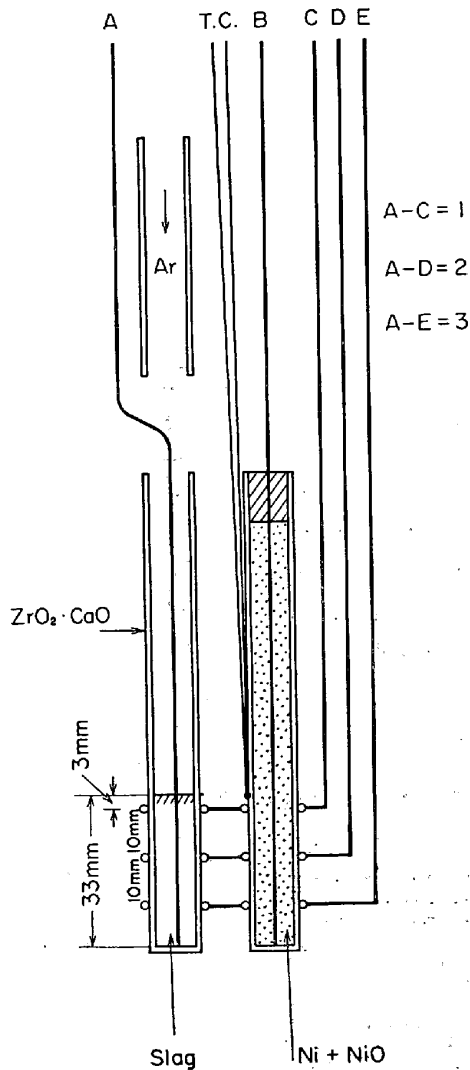


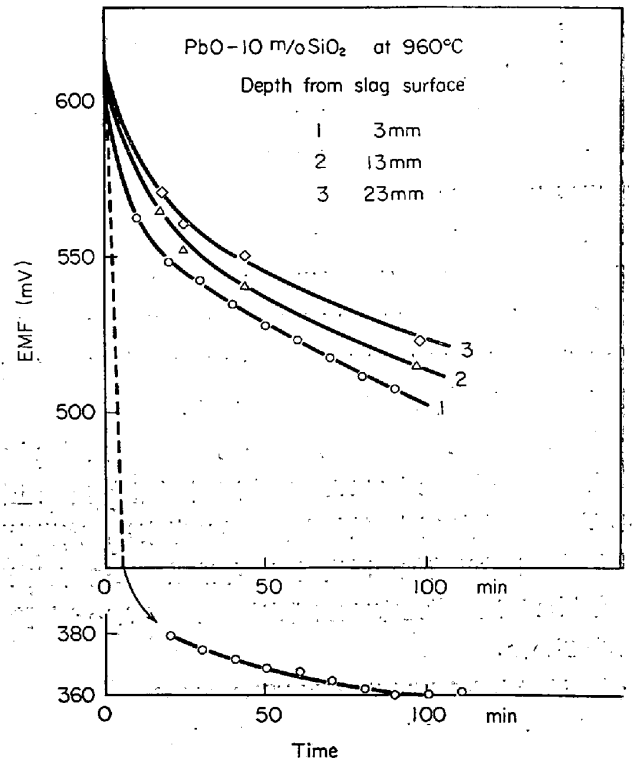
Fig. 36. Cell assembly with 5 electrodes.

でも同じこと)のEMFを測定し、 PbO-SiO_2 スラグ中の P_{O_2} を測定するには A-C, A-D, A-E 間のそれぞれのEMFを測定すればよい。

空气中で加熱し、上記のすべての組み合わせで、 960°C における理論起電力にEMFが安定した後、空気をアルゴンに切替えた後の上記のそれぞれの電極間のEMFの変化を測定した。Fig. 37 はその結果である。

気相中の $\log P_{\text{O}_2}$ は点線のごとく、非常に早く低下する。一方 A-C のごとく PbO-SiO_2 表面に近い電極の組み合わせほど $\log P_{\text{O}_2}$ の低下速度が早く、A-E が一番ゆっくり低下する。

以上の実験結果より、EMFは PbO-SiO_2 スラグと $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ の界面の P_{O_2} できまるようであり、とくに Fig. 37 のごとき場合は、外壁に一回巻いた白金線が一番近い、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 内壁に接している PbO-SiO_2 スラグ中の $\log P_{\text{O}_2}$ によつて起電力がきまるように考えられる。

Fig. 37. Change of the EMF of the cell in liquid oxide at 960°C .

5. 結 言

酸素濃淡電池の次の2つの作動特性を利用して、高温不均一反応の Kinetics の研究に応用した。

- (1) 温度変化および電極近傍の酸素分圧変化に対する起電力の可逆性は非常によい。
- (2) 電極近傍の酸素分圧の変化に対する起電力の応答時間は非常に短い。

この特性を利用すると、電子電導体と $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 固体の接点付近で化学反応を進行せしめ、この場合の起電力の経時化変を測定することができる。あるいは、ある大きさの反応物質中を(ガス中あるいは液体中)電子電導体と $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ 固体の接点を移動させることによつて反応進行中の物質の場所による酸素分圧の変化を測定することができる。

すなわち、ある大きさを有する高温度の物質中で不均一反応が進行している場合の酸素分圧を場所と時間の函数として実測できるわけである。

本研究においては(a)溶鉄の脱炭中におけるガス相中濃度分布の測定、(b)還元中の金属酸化物粒子間酸素分圧分布の測定、(c)液体金属および液体金属酸化物中の酸素分圧変化の測定などについて測定法の考察と測定結果の解析を試みてみた。

本研究結果より現象論的に次の事実がわかった。

5.1 溶鉄の脱炭中におけるガス相中の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 分布測定結果

(1) 本実験のごとき反応条件ではガス相中に反応表面より 20~30 mm の範囲でガス成分濃度勾配を有して脱炭反応が進行している。

(2) 表面反応はかなり速やかであり、表面のガス成分濃度は平衡に近い値で脱炭反応が進行している。

(3) 本実験のごとき反応条件では脱炭反応進行中に数ミリメートル以上の厚さを有する静止境界層の形成はなく、ガス相は不安定流動をしている。

さらに $\text{Fe}-\text{C}$, $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$, $\text{Ni}-\text{C}$, $\text{Co}-\text{C}$ 黒鉛などの CO_2 or $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガスによる脱炭速度の実測結果と上記のガス濃度分布の測定結果を総合的に考察し、高炭素濃度領域における溶鉄の脱炭反応の律速段階について表面化学反応律速の考え方はほぼ間違いであるという結論をみちびいた。

5.2 還元中の金属酸化物粒子間ガス組成の測定

(1) Fe_2O_3 粉末を H_2 or CO ガスで還元するとポアー内ガス組成は反応の進行に伴ってなめらかには変化せず、 H_2 ガスの場合は $\text{Fe}-\text{Fe}_x\text{O}$ 二相共存平衡ガス組成、 CO ガスの場合は $\text{Fe}_y\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_x\text{O}-\text{Fe}$ の2つの二相共存平衡ガス組成の成分で長時間一定になる。

(2) WO_3 粉末を H_2-Ar 混合ガスで $600^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で還元させると、 $\text{WO}_{2.90}$ (monoclinic), $\text{WO}_{2.72}$ (monoclinic) の3種類の間酸化物相を経て金属タングステンが生成されることがポアー内 P_{O_2} 経時変化とX回折の結果より確認された。

$\text{WO}_{2.72}$ と $\text{WO}_{2.00}$ の標準生成自由エネルギーは ELLIOTT and GLEISER の表の値と本実験の停止値と非常によく一致した。

(4) 酸化物ポアー内のガス組成が一時停止している間は位置によるガス組成の変化は小さいことがわかった。

また、X線回折より次のことがわかった。

(5) ガス還元中の $\text{WO}_{2.90}$ の相は常に WO_3 と混合共存するか $\text{WO}_{2.72}$ と混合共存し、topochemical には還元反応が進行しない。

(6) $\text{WO}_{2.72}$ (violet, monoclinic), WO_2 (brown, monoclinic) および W (silver white, cubic) は別々に層状に生成し、還元反応はほぼ topochemical に進行している。

(V)-(C) 液体金属および液体金属酸化物中の酸素分圧の変化。

気相中と液体中の両方の酸素分圧を同時に測定するた

め別個の2本の電池を用い、気相中の酸素分圧を変化せしめた後の液体中の酸素分圧の経時変化を測定した。

(1) 液体銀中の酸素分圧の変化速度はガス境膜中の移動速度、表面化学反応は共にかなり速やかで、ほぼ銀中の酸素の非定常拡散速度によつて決まることがわかった。

(2) 拡散律速を仮定して液体銀中の O の拡散係数を計算すると $1090^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ で $4.5 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ となつた。

(3) 気相中の P_{O_2} を小に変えると液体 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 中の P_{O_2} もそれにしたがってかなりゆつくり低下する。そのみかけの低下速度は $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 中の SiO_2 の含有量が大になるほど遅くなる。

(4) 酸化物液体中の P_{O_2} の経時変化はある種のイオンの拡散によるのか否かについては結論が得られなかつた。

(5) 測定法をさらに検討実験した結果、電池の F.M.F は $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ と $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ の界面の P_{O_2} できまるようであり、とくに対極(基準極)に一番近い部分の slag 中の P_{O_2} できまるようである。

本論文の実験を部分的に担当遂行して下さつた、川崎製鉄(株)森下勝工学修士、日本鋳業(株)榎田耕一工学修士、東京工業大学大学院学生、佐野紀洋、高田正和両工学士、同学部学生、伊東威安君、の諸氏に深く感謝します。

また、金属酸化物粉末の非常に明快なX線回折写真をとつて下さつた、東京工業大学助教授、加藤誠軌工学博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) K. KUIKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 2) 後藤和弘, G. R. セントピエール: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1760
- 3) 後藤和弘, G. R. セントピエール: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873
- 4) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1167
- 5) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1240
- 6) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 7) 松下幸雄, 後藤和弘, 長昭二, 五十部賢次郎, 楯昌久, 笹生宏明: 日本鉄鋼協会 1966 年春期大会 (東京), 鉄と鋼, 52 (1966), p. 393
- 8) 森下勝, 後藤和弘, 松下幸雄: 日本鉄鋼協会 1966 年秋期大会 (尼崎(兵庫県)) 鉄と鋼, 52 (1966), 9, S. 21
- 9) 榎田耕一, 後藤和弘, 染野檀: 日本鉄鋼協会 1967 年秋期大会 (札幌), 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 187
- 10) 川上正博, 後藤和弘, 染野檀: 日本鉄鋼協会 1968 年春期大会 (東京), 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 121

- 11) 雀部実, 後藤和弘, 染野檀: 日本鉄鋼協会1968年
秋期大会(仙台), 鉄と鋼, 54(1968)10
- 12) 川上, 後藤, 染野: 「CO₂ ガス脱炭反応進行中の
ガス相内 CO₂ 濃度分布測定 of の誤差について」
日本学術振興会第19委員会第3分科会, 19委8919
第3-176 (1969) 2月15日
- 13) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys,
2nd ed., p. 1076~78
McGraw-Hill Book Co., New York, 1958
- 14) M. J. POOL, G. R. St. PIERRE, and R. SPEISER:
Private communication, Doctor thesis of M. J.
Pool, Ohio State University (1962)
- 15) R. C. GRIFFIS: J. Electrochem. Soc., 106(1959)
p. 418~21
- 16) I. A. VASIL'eva, Ya. I. GERASIMOV, and P.
SIMANOV: J. Phys. Chem. (USSR), 43(1950),
p. 1811~15
- 17) J. P. HIRTH: p 7 in "Energetics in Metallur-
gical Phenomena" vol. II (1965) (Gordon and
Breach Science Publishers, Inc.)
Compiled by W. M. Mueller
- 18) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys.
Chem., 59 (1965) p. 557~59
- 19) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Rev. Met.,
58 (1961), p. 517~34
- 20) W. vor dem ESCHÉ and O. PETER: Arch. Eisen-
hüttenw., 27 (1956), p. 355~66
- 21) T. FUJII: Tetsu-to-Hagané, 45(1959), p. 1248
46(1960), p. 12, 46(1960), p. 473
- 22) K. ITO and K. SANO: Tetsu-to-Hagané, 50
(1964), p. 873, 51 (1965), p. 1252
- 23) S. MATOBA and FUWA: Tetsu-to-Hagané, 52
(1966) 11, S 37
- 24) K. GUNJI, Y. KATASE, and H. AOKI: Tetsu-to-
Hagané, 50 (1964), p. 1828, 52 (1966) 11,
S 36, 53 (1967), p. 764
- 25) R. SAKAGAMI: Tetsu-to-Hagané, 52 (1966),
p. 1738
- 26) K. MORI, N. SAKATA, and M. HOBARA: Tetsu-
to-Hagané, 53 (1967), S 326
- 27) L. A. BAKER, N. A. WARNET, and A. E. JEN-
KINS: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964),
p. 1228
- 28) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans.
Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 602
- 29) P. KOZAKEVITCH, S. CHATEL, G. URBAIN and
M. SAGE: Rev. met., 52 (1955), p. 139
- 30) B. MARINCEK: Giesserei, 41 (1954), p. 313
- 31) たとえば, 日本学術振興会第19委員会 (沢村宏委
員長) 「Recommended Equilibrium Values for
the Reactions, $\underline{O} + \text{CO} = \text{CO}_2$, $\underline{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$,
and $\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}$ 」
Jyly (1961) Compiled by Kokichi Sano
- 32) K. KASHIDA, K. GOTO, and M. SOMENO: Trans.
Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 82~87
- 33) W. M. MCKEWAN: Trans. MS. AIME, 212
(1958), p. 791
- 34) W. M. MCKEWAN: Trans. MS. AIME, 218
(1960), p. 2
- 35) W. M. MCKEWAN: Trans. MS. AIME, 221
(1961), p. 140
- 36) W. M. MCKEWAN: Trans. MS. AIME, 224
(1962), p. 387
- 37) L. BOGDANDY and H. G. RIECKE: Arch.
Eisenhüttenw., 26 (1958), p. 603
- 38) E. W. THIELE: Ind. Eng. Chem., 31 (1939),
p. 916
- 39) E. WICKE: Z. Elektrochem., 60 (1956), p. 774
- 40) E. WICKE and K. HEDDEN: Z. Elektrochem.,
57 (1953), p. 636
- 41) E. RIECKE and K. BOHNENKAMP: Arch. Eisen-
hüttenw., 38 (1967), p. 249
- 42) 森一美: 茨木大学工学部, 冶金物理化学講義録,
(1960)
- 43) 森山昭, 八木順一郎, 鞭蔵: 日本金属学会誌, 29
(1965), p. 528
- 44) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O.
PHILBROOK: Trans. MS. AIME., 236 (1966),
p. 926
- 45) 原行明: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1192
- 46) P. F. J. LANDLER and K. L. KOMAREK: Trans.
MS. AIME, 236 (1966), p. 138
- 47) H. E. BARNER, F. S. MANNING, and W. O.
PHILBROOK: Trans. MS. AIME., 227(1963),
p. 897
- 48) A. J. WILHELM and G. R. St. PIERRE: Trans.
MS. AIME, 221 (1961), p. 1267
- 49) J. O. EDSTROM and G. BITSIANES: Trans. MS.
AIME, June (1955), p. 761
- 50) 徳田昌則: 「鉄鉱石の還元に関する研究」
(1965), 東京大学, 工学博士論文
- 51) 中村泰: 「低温度域における微粉酸化鉄の水素還元
速度について」(1964), 東京大学, 理学博士論文
- 52) C. DIAZ, C. R. MASSON, and F. D. RICHARDSON:
Trans. Inst. Min. and Metall., C 75
(1966), Bulletin, No 715, June (1966), p. 183
- 53) J. CRANK: "Mathematics of Diffusion" Oxford
Press (1964)
- 54) E. A. MIZIKAR: Trans. Amer. Soc. Metals, 56
(1963), p. 101
- 55) N. A. D. PARLEE: Tran. MS.
AIME, 233 (1965) p. 1923
- 56) 本間信吾, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 54
(1968)10, S 425
- 57) H. RICKERT and R. STEINER: Z. Phys. Chem.,
Folge 49 (1966), p. 127
- 58) 後藤和弘, 染野檀, 佐野紀洋, 永田宏: 日本学術
振興会第19委員会第3分科会資料19委 8921 第3-
179 (1969年) 2月