

(112)

Mc Master 大学 Dr. W.-K. Lu  
日本鋼管(株)技術研究所 ○山田 健三

1. 緒言 製鉄・製鋼に限らずスラグ・メタル間の反応動力学が冶金プロセス開発・制御に重要である事は論を待たないがその一般的、理論的取扱いは極めて少く<sup>(1,2)</sup>、それぞれ関心の反応についてのみ場合に即した方法で処理されているのが通例である。本研究では Lu 等によって提案されたスラグ・メタル間の同時界面反応および物質移動についての一般的動力学理論を展開しそれに基づいて三元素スラグ・メタル間反応の動力学的考察を試みた。

## 2. 理論の展開

(2.1) 界面反応の速度 式(1)の界面反応の速度式は式(2)で表わすことができる。



$$w_i = \frac{\vec{k}_i \cdot a_i}{RT} \cdot \frac{1}{\sum_s z_s k_s a_s} \cdot \sum_j z_j \cdot \vec{k}_j \cdot a_j (z_j A_i - z_i A_j) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$w_i$  = 電極反応速度 (mole/cm<sup>2</sup>·sec),  $k_i$  = 反応速度定数 (mole/cm<sup>2</sup>·sec),  $z$  = 価数,  
 $a_i$  = 界面でのメタル成分の活量,  $A_i$  = 式(1)の右向き反応の親和力 (Kcal/mole),  
添字  $i, j, s$  はそれぞれ成分を示す。

前提条件: (1)スラグ相は完全にイオン化し, メタル相は分極しない。(2)反応は界面のみで生起する。(3)電気的中性条件が満足される。(4)全反応は一次反応とする。

式(2)を整理して式(3)を得る。

$$w_i = \frac{\vec{k}_i a_i A_i}{RT} \cdot \sum_j \left\{ \frac{z_j^2 \vec{k}_j a_j}{\sum_s z_s^2 k_s a_s} \cdot \left( 1 - \frac{z_i A_j}{z_j A_i} \right) \right\} \\ \equiv \frac{\vec{k}_i a_i A_i}{RT} \cdot \sum_j \theta_{ij} \equiv \frac{\vec{k}_i a_i A_i}{RT} \cdot \xi_i \equiv \xi_i \cdot w_i^{ch} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$\theta_{ij}$  =  $i$  成分に及ぼす  $j$  成分の部分カップリング係数,  $\xi_i$  =  $i$  成分のカップリング係数,  
 $w_i^{ch}$  = 電気化学的寄与を除外した  $i$  成分の界面反応速度。

カップリング係数の大小によって, 化学的親和力から見た場合の電気化学反応の挙動が次の様に分類できる。(1) $\xi_i > 1.0$ : 他反応の効果で反応( $i$ )は加速される。(2) $\xi_i = 1.0$ : カップリング作用は無い。(3) $0 < \xi_i < 1.0$ : 他反応の効果で反応( $i$ )が減速される。(4) $\xi_i = 0$ : 反応( $i$ )は進行しない。ただし平衡状態でない場合もあり得る。(5) $\xi_i < 0$ : 化学的親和力に従わない方向へ反応( $i$ )は進行する(アップヒル反応)。

(2.2) イオン拡散流束 イオン拡散流束は Nernst-Planck の式で表わされるがそれに電気中性条件を付加して(2.1)の場合と同様に整理すると式(4)になる。

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot \zeta_i \equiv \zeta_i \cdot J_i^{ch} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$J_i$  = イオン拡散流束 (mole/cm<sup>2</sup>·sec),  $\zeta_i$  = 拡散イオン( $i$ )のカップリング係数

$J_i^{ch}$  = 電気化学的寄与を除外したイオン( $i$ )の拡散流束 (mole/cm<sup>2</sup>·sec)。

界面反応のカップリング係数 $\xi_i$ と同様に拡散のカップリング係数の大小によってつぎの様に拡散の挙動を分類できる。(1) $\zeta_i > 1.0$ : 他成分の拡散によってイオン( $i$ )の拡散が加速される。(2) $\zeta_i = 1.0$ : カップリング作用は無い。(3) $0 < \zeta_i < 1.0$ : 他成分の拡散によってイオン( $i$ )の拡散が減速される。(4) $\zeta_i = 0$ : 拡散が起らない。但し平衡状態でない場合もあり得る。(5) $\zeta_i < 0$ : 濃度勾配に従わない方向へ拡散が進行す

る(アップヒル拡散)。

3. 数値解析結果と考察 上述の界面反応およびイオン拡散におけるカップリングが特定の系に対して如何に生起するかを検討するため、各種パラメーターを具体的に設定して、準定常状態の条件下で式(6)と式(7)を境界条件として、式(8)、(9)の拡散方程式を連立し、差分法で数値的に解いた。

$$\text{流速連続の条件 } J_i(\text{メタル}) = W_i(\text{界面}) = J_i(\text{スラグ}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$(\partial C_i / \partial x)_{\text{界面以外のスラグ・メタル相の端}} = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{スラグ中の拡散 } \frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_k \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D}_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{メタル中の拡散 } \frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_k D_{ik} \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$\tilde{D}_{ik}$  = スラグ中の相互拡散係数,  $D_{ik}$  = メタル中の相互拡散係数

解析した系は単位断面で厚みがそれぞれ 0.01 cm のスラグ・メタル相で(1), (2), (3)の金属成分と(1), (2), (3)の陽イオン, (4)の陰イオンで構成されている。各イオン係数は陽イオン+2, 陰イオン-2で、陰イオンは不動イオンとした。初期条件及び平衡条件により反応(1)と(2), (1)と(3)は相互に逆向き反応で電氣的に協力関係とし、一方反応(2)と(3)は相互に同方向反応で競合関係と設定した。拡散係数の値は製鋼スラグ・メタルの系として妥当な値を用いた。反応速度定数  $k_i$  については実測値がないので  $10^6$  から  $10^2$  の範囲で変化させて調べた。

図1, 2, 3に解析結果の一部を示す。この系では最終的に成分1はメタルからスラグへ、一方成分2と3はスラグからメタルへ移行することが自由エネルギー変化から求められる。しかし図2に示される様に反応の初期(約2秒間)反応方向が逆転している(アップヒル反応)これは反応2と3が競合し、反応3の親和力及び速度定数が大なるために反応2に打ち勝ちカップリング係数  $\epsilon_2$  を負にしたためである。反応3が界面で相当進行した後  $\epsilon_2$  が正になり、親和力に従って反応が左向きに進行する。この他加速、減速現象、アップヒル拡散等理論上の定性的予測が数値的に明確に示され得ることも計算結果から判明した。更に界面反応と拡散の潜在的能力の比を示す無次元数,  $Sh^* \equiv \bar{k}_i / (D \rho / L) = (\bar{k}_i \cdot L) / (D \cdot \rho)$  ( $\rho$  = モル密度,  $L$  = 各相の厚み), によって律速過程を整理できることが認められた。上記の系ではスラグの  $Sh^*$  が 360 以上でスラグ中の拡散律速, 0.05 以下で界面反応律速であった。

4. 緒言 理論及び計算結果から、定性的ではあるが、親和力の小さい界面反応とイオン拡散は他の競合元素のカップリング作用によって著しい影響を受け、時には方向さえも逆転することが示された。製鋼反応においては低硫、低燐、低酸素域でそれぞれの元素が他の共存元素のいたずらにより見掛平衡からずれる挙動をする可能性が充分あることが本理論によって示唆されている。

文献(1) 森, 野村, 榎原: 学振19委報告資料(1970)

(2) D. A. Okonogwu, W. K. Lu: J. Chem. Phys., 63, p 743-739 (1975)

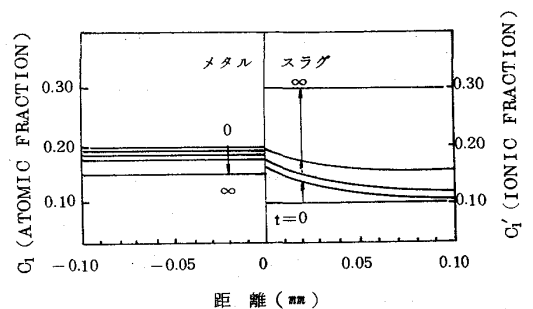


図1. 成分1の濃度プロファイル

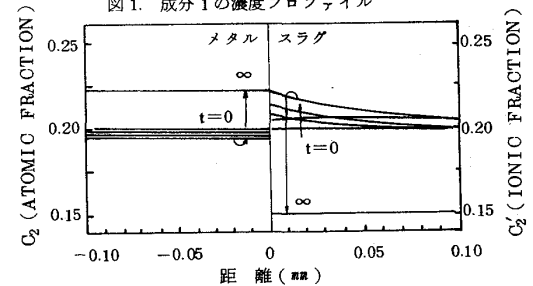


図2. 成分2の濃度プロファイル

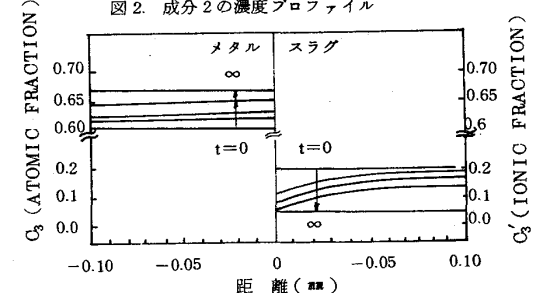


図3. 成分3の濃度プロファイル