

論 文

UDC 669.14-404 : 542.943 : 546.72-31 : 546.21

溶鉄の純酸素による酸化速度*

萬 谷 志 郎**・沈 載 東***

Rate of Oxidation of Liquid Iron by Pure Oxygen

Shiro BAN-YA and Jae-Dong SHIM

Synopsis:

The rate of oxidation of liquid iron by oxygen gas has been studied using a volume constant technique. The process of oxidation consists of two stages of very rapid oxidation in the early stage and relatively slow oxidation in the second stage after the formation of iron oxide covering the surface of melt. The rate of the dissolution of oxygen into the melt was studied under the presence of three phases of gas, liquid oxide, and liquid iron to make clear the mechanism of oxidation.

From the experimental results obtained, it was considered that the rate-determining step under the co-existence of three phases was the transport of solute gas through the stagnant layer in the oxide phase at the gas-oxide interface. This mechanism is supported by the following experimental facts: a) The rate of oxidation is proportional to the square root of oxygen pressure in the gas phase. b) The reaction rate decreases with decreasing the stirring of the melt. c) The rate is not influenced by the amount of oxygen and sulphur in liquid iron.

The apparent activation energy of the reaction is low, giving a value of 5 kcal/mol.

1. 緒 言

溶鉄の酸素ガスによる酸化速度は転炉製鋼法における溶鋼の酸化、鑄造、造塊における空気酸化と関連して重要である。溶鉄の酸化速度に関しては、これまでいくつかの研究が報告されてきた^{1) 5)} L. A. GREENBERG and A. McLEAN²⁾ は高周波による浮遊溶融試料の $H_2 + O_2$ 混合ガスによる酸化を測定し、律速段階としてガス相での酸素の移動過程を報告している。S. K. VIG and W.-K. LU³⁾ も浮遊溶融試料の落下途中の酸化を測定し、雰囲気中の酸素が 10% 以下ではガス拡散律速を、10% 以上では律速段階が変わってくることを示唆している。るつぼ溶解による酸化速度に関しては T. CHOH⁴⁾ の研究があるが、前者と同様に混合ガスによる酸化であるため雰囲気中の酸素含量によつていろいろな律速段階が提案されている。これらの研究では、いずれも酸素分圧が低い混合ガスによる酸化を扱っているため、溶鉄の表面に酸化膜が生成しない範囲が測定の対象になっている。従つて、雰囲気中での反応ガスの拡散も反応速度に大きな影響を与えている。

本研究では溶鉄の表面に酸化膜が生成した場合の酸化

速度を測定することを目的とし、純酸素による溶鉄の酸化を行つた。実験方法としては、改良 Sieverts 反応管を用い、既知容積の反応系に酸素ガスを導入し、その圧力変化を測る定容測圧法を採用した。この方法による溶鉄の酸化については、既に T. EMI^{5) 6)} の研究があり、律速段階として EHRlich の吸着平衡モデル⁷⁾ によるガス/酸化物界面での界面反応律速を報告している。しかし、その結果には 2, 3 の疑問が持たれる。

そこで、ここでは、いくつかの律速過程を仮定して測定値の解析を行うとともに反応速度におよぼす 2~3 の要因の影響を定量的に測定することによつて溶鉄の酸化速度に関する律速機構を検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略と反応管の内部構造を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。実験装置は反応管、定容ガス貯蔵器、ガス精製装置および排気装置の各部よりなる。反応管は内径 55 mm、長さ 140 mm の透明石英管であり、その下部には水冷キャップがすり合わせて取り付けられている。溶解用のるつぼは内径 16~25 mm、長さ 45 mm の

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 1 月 7 日受付 (Received Jan. 7, 1979)

** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*** 東北大学工学部 (現: 韓国科学技術研究所) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea)

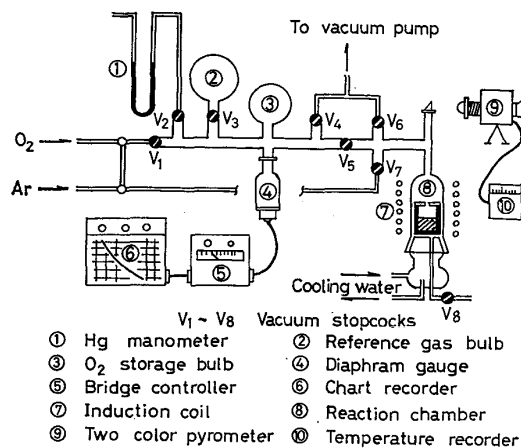


Fig. 1. Experimental apparatus.

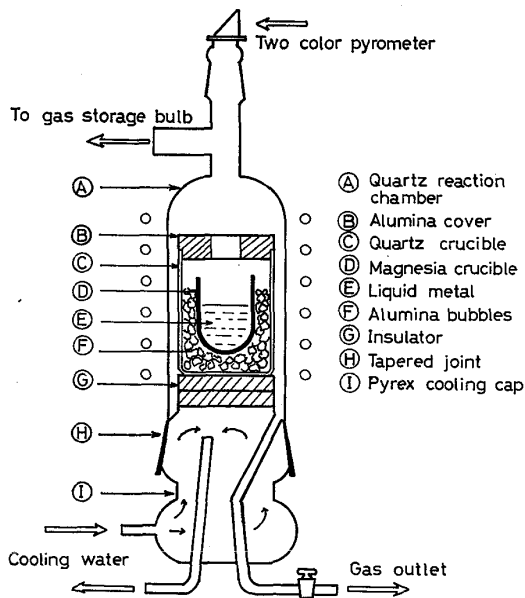


Fig. 2. Reaction chamber of apparatus.

市販のマグネシヤるつぼである。マグネシヤるつぼは内径 44 mm 石英保護のつぼに入れ、その間には保温をよくするため再結晶アルミナ粒を充填する。

内容積 678 cc の定容ガス貯蔵器には、微小圧力測定用の歪みゲージと圧力補正用の水銀マンオメータが取り付けられている。歪みゲージによつて探知される系内の酸素圧の変化はブリッジコントローラー (Bridge controller) より電気的信号に変換され、記録計に連続的に記録される。溶解用の加熱炉は 10 kVA 真空管式高周波炉であり、試料の温度は純鉄の融点から温度補正を行った二色高温計で測定した。装置の排気は水銀拡散ポンプと油回転ポンプよりなり、系内の真空度はマクレオドゲージで測定した。

2.2 使用試料

溶解用の純鉄試料としては、市販の丸棒電解鉄を用い、

一回の溶解量は 50 g である。試料のおもな不純物としては、C<0.003%, Si<0.007%, S<0.005%, P<0.004%, O<0.005% である。Fe-O および Fe-S の合金系に対しては、研究室で作製したウスタイトおよび 35% FeS を適量添加した。

2.3 実験方法

電解鉄試料をマグネシヤるつぼに入れ、反応管下部より装入する。反応管およびガス貯蔵器の内部を十分に排気したのち、ガス精製装置から精製 Ar を約 100 ml/min の流量で反応管に流す。なお、定容ガス貯蔵器には純酸素を所定の圧力まで入れる。Ar および O₂ は市販のボンベガスであるが O₂ の場合には最高純度のものを用い、さらに精製装置を通して使用した。反応管内部を Ar で十分に置換したのち、Ar 気流中で試料の加熱を開始する。加熱時間 1.5 h で試料の溶解を行い測定温度まで温度を上げる。必要の場合には反応管上部の测温用プリズムをはずしてサンプリングを行う。その後、高周波炉の微小電力を調整し試料の温度を正確に調整する。試料の温度が安定したら、コック V₇ およびコック V₈ を締め反応管の内部を排気する。排気の際には溶鉄が蒸発して反応管の内壁に蒸着する。その蒸着量はできるだけ少ないことが望ましく、約 60 s 程度、系内の真空度が 10⁻³ mmHg になるまで真空中に排気する。排気のあと、すばやくコック V₅ を開き、O₂ を反応管に導入し溶鉄の酸化反応を行わしめる。酸化反応にともなう系内の酸素圧の変化は歪みゲージによつて測定して記録計に記録される。O₂ が反応によつてだんだん消費され系内が真空状態になるまで測定をつづける。O₂ 中の不純ガスの混入は反応速度に大きく影響するため、反応の終点で系内が高真空とならない場合には測定値から除外した。

3. 実験結果

3.1 溶鉄の酸化過程

溶鉄の酸化過程における系内の酸素圧の変化の記録例を Fig. 3 に示す。同図からわかるように系内の酸素圧は、反応開始とともに瞬間的に大きく低下する段階と比較的ゆっくり低下する段階にはつきりと分けられる。

二色高温計から溶鉄の表面を観察すると、O₂ の導入と同時に溶鉄の表面は急に明るくなり、表面温度も 1900°C 以上に達する。この時の表面状態は明るさのため判断することができないが、これは瞬間的な現象であつて、2~3 s 経過すると、表面に無数の小さな円状の酸化物が活発に動きまわり、ついに表面は酸化物によつて均一におおわれることが観測される。この時点で表面の温度は 1700°C 以下まで降下し、以後は反応の進行と

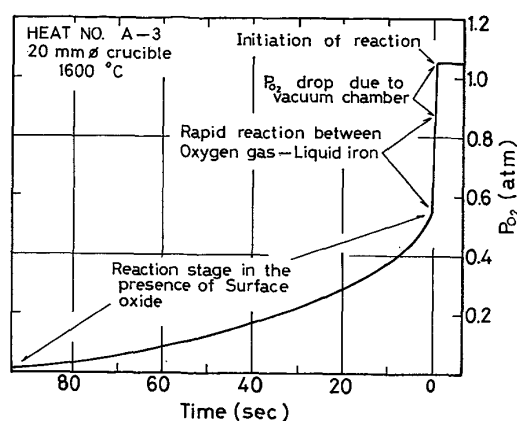


Fig. 3. An example of variation of oxygen pressure in reaction bulb for oxidation process.

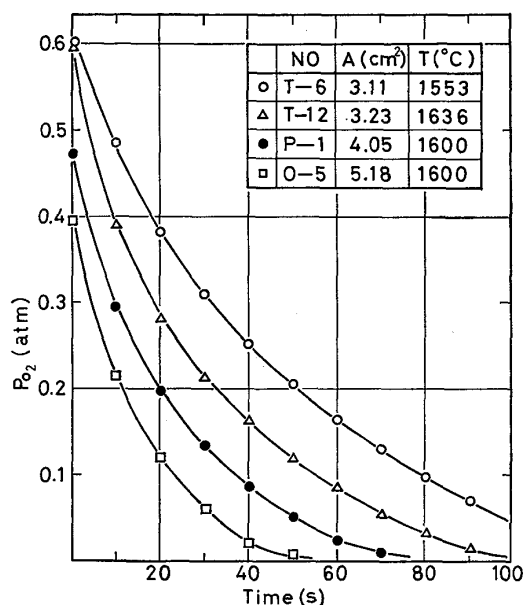


Fig. 4. Rate of oxidation in the presence of oxide phase covering the melt.

ともに反応管内酸素圧はゆつくりと低下していく。以上の状況から見ると、反応初期における急激な酸素圧の減少は、酸素と溶鉄の直接接触による激しい酸化反応が原因であると思われる、表面温度が急に上昇するのも酸化反応による発熱のためであると考えられる。

一方、酸素-溶鉄間の直接反応が終わると、溶鉄の表面は酸化膜で完全におおわれ、酸素と溶鉄の直接接触はなくなるため以後の反応は、酸化膜を通しての反応、すなわち、ガス/酸化物/メタルの3相共存における不均一反応によつて行われ、溶鉄の酸化は Fig. 3 の曲線で示されるようにゆつくり進行するものと考えられる。

以上で見るように、酸化の初期段階はガス-メタルの直接的な化学反応による酸化物の生成段階であつて、その反応は極めて短時間で終了してしまうため、その変化の

過程を測定することは困難である。しかし、酸化物が存在する場合には酸化反応は比較的ゆつくり進行し、十分再現性のある測定が可能であり、本研究の測定はこの段階の酸化を対象としている。Fig. 4 にガス/酸化物/メタル共存時の不均一反応における系内の酸素圧と反応時間の関係について2, 3の実例を示すが、反応速度はいずれの場合でも反応初期に速く、時間の経過とともに低下する。

3.2 律速段階の検討

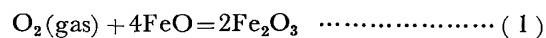
前述したように、金属表面が酸化物でおおわれ、ガス/酸化物/メタル共存下での酸化速度は比較的ゆつくり進行するが、この段階での反応過程を素過程に分けて考えると次のように表すことができる。

- A) ガス相における反応ガスの拡散
- B) ガス/酸化物界面のガス側境界層における物質移動
- C) ガス/酸化物界面における界面反応
- D) ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動
- E) 酸化物本体中における反応物質の拡散
- F) 酸化物/メタル界面の酸化物側境界層における物質移動
- G) 酸化物/メタル界面の界面反応
- H) 酸化物/メタル界面のメタル側境界層における物質移動
- I) メタル本体中における拡散

上記の過程中最もおそい過程が律速段階として、全体の反応速度を左右する。ところが本研究のように反応ガスとして自由膨張する純粋なガスを用いる場合にはA) およびB) の過程は律速段階とはなりえないと考えられる。また、少量の試料を高周波炉にて溶解する場合には溶鉄は完全に攪拌され、濃度均一の溶体と見なされる。そのうえ、後述するように反応速度が溶鉄中の酸素の含量に関係なく一定であつたことからF) ~ I) の過程は律速段階から除外することができる。従つて、ここではC), D), E) のいずれかの過程が律速段階と考え、以後これらについて検討してみる。

3.2.1 ガス/酸化物の界面反応律速モデル

ガス/酸化物界面における不均一反応はつぎのような総括反応で示すことができる。



一般的に、ガス-凝縮相間の不均一反応は、反応分子の解離、ガス原子の表面吸着などを含む素過程にわけて考えることができる。特に酸化反応に関する吸着平衡についてはいろいろなモデルが提案され、測定値と比較的一致

する反応機構も提出されている。しかし、酸化物表面における吸着種の性質や表面結合状態などについてはあまり知られていないので表面反応を更にいくつかの素過程にわけて考えることは困難である。従つて、ここでは(1)式で示される量論式より一次反応を仮定すれば界面反応の総括速度として(2)式が得られる。同式で逆反応を無視したのは、熔融酸化物と平衡する酸素分圧が約 10^{-8} atm (1600°C 前後) で非常に低いからである。

$$-dn_{O_2}/dt = A \cdot k_C \cdot P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

n_{O_2} ; 酸素の mol 数 (mol)

A ; 反応界面積 (cm^2)

P_{O_2} ; 反応系の酸素圧 (atm)

k_C ; 反応速度定数 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$)

t ; 反応時間 (s)

$P_{O_2} \cdot V = n_{O_2} \cdot RT$ の関係を(2)式に代入すると(3)式が得られる。

$$-dP_{O_2}/dt = A \cdot k_C \cdot (RT/V) \cdot P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

V ; 反応系の定容積 (cm^3)

T ; 反応系のガス温度 (K)

R ; 気体定数 ($1 \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}$)

$t=0$ で $P_{O_2} = P_{O_2}^0$ とし、(3)式を積分すると(4)式が得られる。

$$\ln(P_{O_2}^0/P_{O_2}) = k_C \cdot (ART/V) \cdot t \quad \dots\dots\dots (4)$$

$P_{O_2}^0$ は測定の初期条件によつて決まる定数であるから測定値が(4)式を満足するならば、 $\ln(P_{O_2}^0/P_{O_2})$ と $(ART/V) \cdot t$ の間には直線関係で示され、酸化速度はガス/酸化物界面の界面反応によつて律速されることができると考えることができる。

3.2.2 物質移動律速モデル

酸化速度が前述の過程(D)すなわち、ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動により律速されるとすれば次式を得る。

$$-dn_O/dt = Ak_L(C_O - C_O') \quad \dots\dots\dots (5)$$

n_O ; 酸素原子の mol 数 (mol)

k_L ; 物質移動係数 (cm/s)

C_O, C_O' ; 酸化物相の表面およびバルク中酸素濃度 (mol/cm^3)

しかし、熔融酸化鉄の物理化学的性質は複雑でありかつ測定困難なためいまだ不明な点が極めて多い。例えば酸素ポテンシャルの異なる熔融酸化鉄相内ではいかなるイオン種又は分子種が移動するのか、またその拡散係数の値などは不明である。したがつて、(5)式で定義された物質移動係数の物理的意味は不明であり、駆動力としての $(C_O - C_O')$ として何を取るべきかも厳密には分からないのが現状である。しかし、一般の熔融酸化物中にお

ける自己拡散の値を比較すれば酸素の値が最も大きいこと、および(5)式における右辺と左辺の形式と単位を整えるため、本研究では移動する原子種として単純に酸化鉄中の酸素(O)を仮定した。このような仮定の下で、酸素圧と酸化鉄間の平衡関係を示す平均的な見掛けの平衡定数を K' とすれば次式の関係がある。

$$1/2O_2(g) = (O) \text{ (in iron oxide)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$K' = (C_O)/\sqrt{P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

(5)、(7)式を組み合わせ、更に化学量論的關係 $n_O = 2n_{O_2}$ を入れて式を整理すれば次式を得る。

$$\begin{aligned} -dn_{O_2}/dt &= A \cdot k_L \cdot K' (1/2) (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}'}) \\ &= A \cdot k_m (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}'}) \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

ただしここで

$$k_m = (1/2)k_L K' \quad \dots\dots\dots (9)$$

上式において P_{O_2} は実験中の酸素圧で $P_{O_2} = 10^0 \sim 10^{-2}$ (atm) であるのに対して、 P_{O_2}' は溶鉄と平衡する熔融酸化鉄の酸素圧であり $P_{O_2}' = 10^{-8}$ (atm) が予想され、 $P_{O_2} \gg P_{O_2}'$ である。また $P_{O_2} V = n_{O_2} RT$ より、次式を得る。

$$-dP_{O_2}/dt = k_m \cdot (ART/V) \sqrt{P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10)式を $t=0$ で $P_{O_2} = P_{O_2}^0$ として積分すれば次式のようである。

$$2(\sqrt{P_{O_2}^0} - \sqrt{P_{O_2}}) = k_m (ART/V) t \quad \dots\dots\dots (11)$$

上式より、物質移動律速では、酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例し、 $\sqrt{P_{O_2}}$ と時間 t の間には直線関係があると考えられる。

3.2.3 酸化物層の拡散律速モデル

酸化物層における反応物質の拡散過程が律速段階の場合には、酸化反応は放物線 (parabolic law) に従つて進行することが予想される。Parabolic oxidation に関する酸化機構については WAGNER⁸⁾ による機構が提案されている。これは酸化物層におけるイオンの体積拡散が全体反応の律速段階であるという前提から成立している。すなわち、メタル/酸化物の界面からガス/酸化物界面に向かつて陽イオンの拡散が行われるのに対し、反対の方向に向かつて陰イオンの拡散が行われ、酸化物層では陽イオン空孔の濃度勾配が生じ、酸化物層の生成速度はその濃度勾配による拡散速度によつて支配される。このような parabolic oxidation の場合、酸化による試料の重量変化はつぎのように示される。

$$\Delta m^2 = k_p \cdot t + C \quad \dots\dots\dots (12)$$

Δm ; 重量変化 (g/cm^2)

k_p ; parabolic 定数 ($\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$)

また、ガス相における酸素の mol 数の変化 Δn_{O_2} と Δm の間には $\Delta n_{O_2} \cdot M_O / A = \Delta m$ の関係があり、これに

$\Delta P_{O_2} \cdot V = \Delta n_{O_2} \cdot RT$ の関係を代入して(13)式が得られる。

$$\Delta m = (VM_0/ART) \cdot \Delta P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

M_0 は酸素の分子量であり、 ΔP_{O_2} は系内の酸素圧の変化である。(12)(13)式から(14)式が得られる。

$$\Delta P_{O_2} = (ART/V \cdot M_0) \cdot k'_p \cdot \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ただし、

$$k'_p = \sqrt{k_p}$$

(14)式によつて、酸化物層における拡散過程、すなわち、酸化物層の成長が律速段階の場合には、 ΔP_{O_2} と $\sqrt{t}$ の間には直線関係が成立する。

以上、律速になりうる3つの段階についてのべたが、

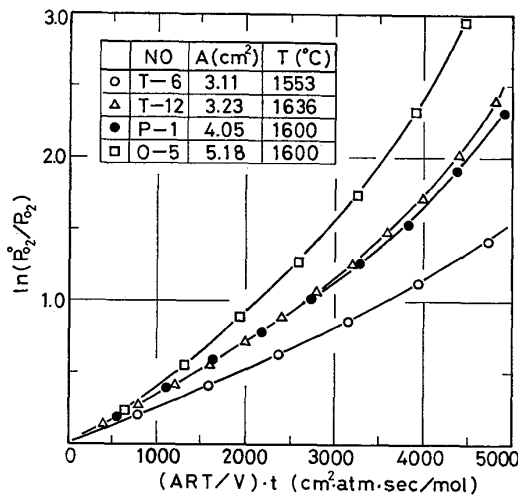


Fig. 5. Correlation of experimental results on the basis of chemical reaction model at the gas/oxide interface.

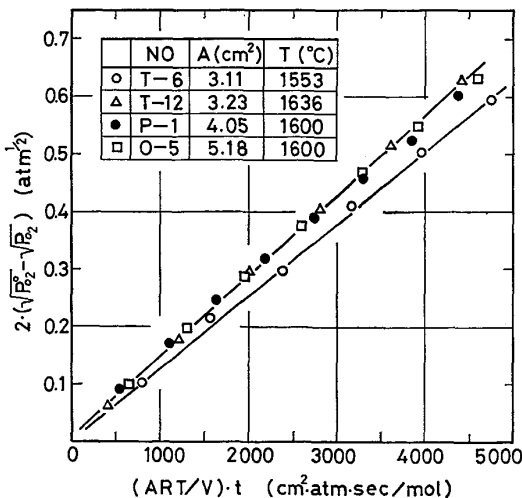


Fig. 6. Correlation of experimental results on the basis of mass transport model through the oxide phase boundary layer adjacent to gas/oxide interface.

次節では実測値に基づいてこれらの段階について検討する。

3.3 測定結果の検討

前述のC), D), E) の過程中どちらが律速になるかを調べるためには、まず測定結果がどの速度式を満足しているかを見ればよい。Fig. 4 に示す測定結果を(4)式、(11)式および(14)式に従つて図示したのが Fig. 5~Fig. 7 である。同図より明らかなように、(4)式で示される界面反応律速および(14)式で示される酸化物層における拡散律速に従い図示した Fig. 5 および Fig. 7 では、直線関係が成立しない。しかし(11)式で示されるガス/酸化物界面の酸化物境界層における物質移動律速に従つて図示した Fig. 6 では $(\sqrt{P_{O_2}^0} - \sqrt{P_{O_2}})$ と $(ART/V) \cdot t$ の間にきわめてよい直線関係が得られるが、この関係は後述する Fe-O および Fe-S の合金系においても同様に成立している。以上の結果より溶鉄の

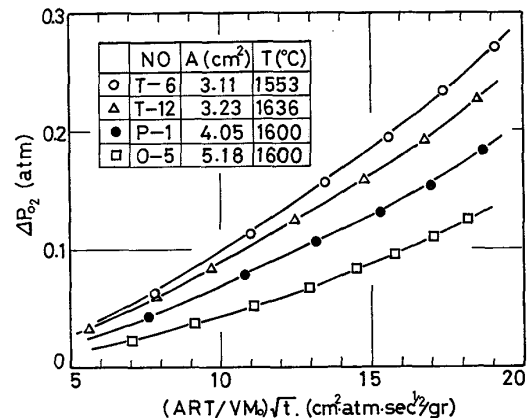


Fig. 7. Correlation of experimental results on the basis of parabolic oxidation model.

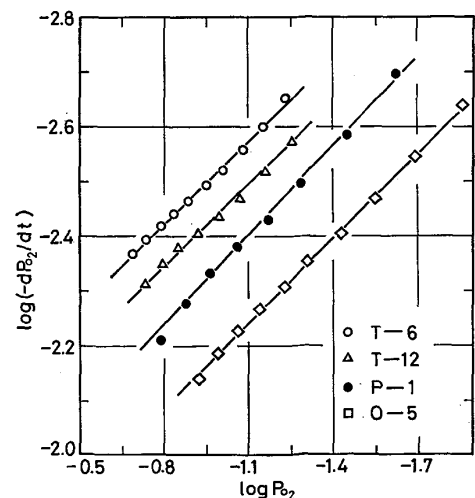


Fig. 8. Differential plot of Experimental results for oxidation rate.

Table 1. Values of apparent rate constants, k_m , obtained on the basis of the model of mass transport through the oxide phase boundary layer adjacent to the gas/oxide interface at 1600°C.

Heat No.	A (cm ²)	$P_{O_2}^b$ (mmHg)	Systems	$k_m \times 10^4$ (mol/cm ² ·atm ^{1/2} ·s)		Order of reaction n
				Integral	Differential	
P-2	4.11	800	Pure Fe	1.406	1.427	0.508
P-3	4.21	760	"	1.499	1.475	0.505
P-7	4.17	512	"	1.354	1.372	0.504
A-2	3.33	803	"	1.412	1.420	0.506
A-4	2.11	797	"	1.464	1.420	0.482
A L-2	5.23	800	"	1.433	1.432	0.500
O-2	5.23	804	222 ppm O	1.406	1.475	0.513
O-5	"	795	1321 ppm O	1.391	1.432	0.515
O-8	"	802	585 ppm O	1.401	1.420	0.511
O-12	"	802	1653 ppm O	1.412	1.432	0.511
S-1	5.18	798	0.10% S	1.422	1.468	0.520
S-4	5.14	800	0.51% S	1.366	1.348	0.490
S-6	5.23	800	1.01% S	1.309	1.322	0.504
S-8	5.18	800	1.20% S	1.256	1.264	0.491

Note. A : Surface area, $P_{O_2}^b$: Initial O_2 pressure in the gas storage bulb.

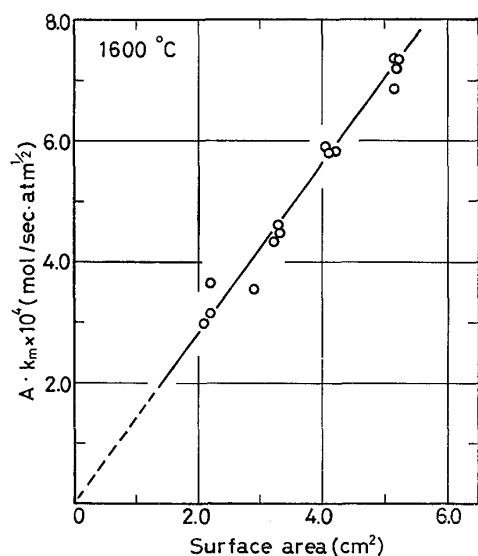


Fig. 9. Effect of surface area on the apparent rate constant k_m at 1600°C.

酸化速度 (dP_{O_2}/dt) は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例し、ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動によつて律速されるものと推論される。

以上は積分法による解析結果であるが、微分法によつて解析した場合にもまったく同一の結果が得られた。Fig. 8 は縦軸に $\log(-dP_{O_2}/dt)$ 、横軸に $\log P_{O_2}$ を取つてプロットしたものであるが、直線の勾配から反応次数 n を求めると約 0.5 となり、縦軸の切片から求めた見掛けの速度定数 k_m の値も Table 1 で見るように積分法で得られた結果とはほぼ一致している。

Fig. 9 は反応界面積 A を 2.0~2.5 cm² に変化させ、その影響を調べたものである。 $A \cdot k_m$ の値は原点を通る直線で示され、 k_m の値は反応界面積に関係なく一定で

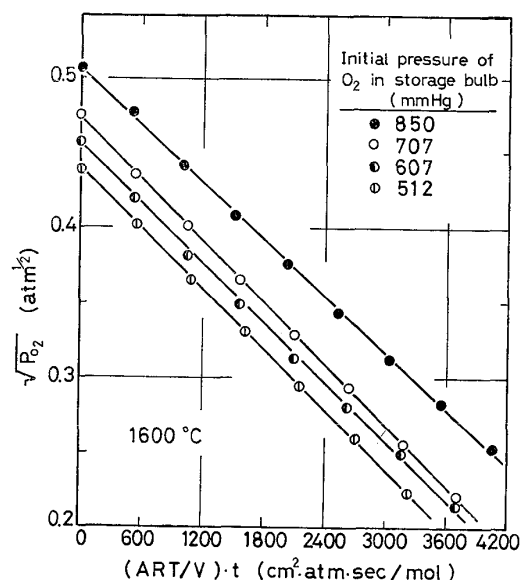


Fig. 10. Effect of initial oxygen pressure in gas storage bulb on oxidation rate at 1600°C.

あることがわかる。つぎに、ガス貯蔵器の初期酸素圧を 400~850 mmHg の範囲で変化し、初期送入酸素量の影響を調べた。その結果は Fig. 10 で示すように初期酸素圧に関係なく (12) 式を満足し、すべての直線は平行で K_m の値は一定であることが分かった。

以上のように測定条件に関係なく k_m の値は一定であり、物質移動律速によく一致している。しかし速度式の設定においては素過程に関する考え方によつて違いが出てくる場合もありうることを考えれば、モデルによる測定値の解析のみで律速機構を判断するのは十分とはいえない。そこで、次章からは反応速度におよぼす 2, 3 の要因の影響について考察した

4. 考 察

4.1 溶体の攪拌の影響

律速段階を調べる最も有力な手段としては、界面積一定の条件で攪拌の影響を調べることがあげられ、その影響があれば物質移動律速、なければ反応律速と考えることができる。本研究では、厚さ 0.1~0.3 mm のモリブデニウムおよび 0.15 mm 白金シールド板をるつぼのまわりに巻いて溶解を行い高周波による攪拌の影響を試した。高周波溶解の場合、溶体との間に誘導しやすいシールド板を用いると、溶体表面の電流密度が減少するため溶体の攪拌が鈍くなることはよく知られている。モリブデニウムの場合には酸化を防止するため緻密につめたマグネシヤ粉末中に埋没して使用した。Fig. 11 にその結果を示すがシールド板を用いた場合には、反応速度はいずれも大きく減少し、なお、その厚さが厚いほど減少の傾向は大きい。Table 2 にそれぞれのシールド板に対する k_m の値を比較したが、シールド板のない場合に対して、0.1 mm モリブデニウムでは 15%，0.3 mm モリブデニウムでは 30%，0.15 mm 白金では 24% も減少している。このように反応速度が溶体の攪拌に大きく影響

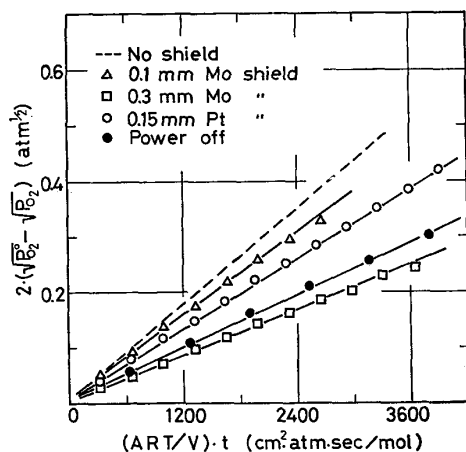


Fig. 11. Effect of induction stirring of the melt on the apparent rate constant at 1600°C.

Table 2. Effect of the induction stirring of the melt on the apparent rate constant.

Heat No.	W (g)	A (cm²)	Susceptor	$k_m \times 10^4$
NS-1	50	5.18	None	1.425
MO-3	50	5.28	0.1 mm Mo	1.215
MO-6	50	5.23	0.3 mm Mo	0.720
FS-1	50	5.14	0.15 mm Pt	1.086
PO-2	50	5.02	Power off	0.714

W : Melt weight

されることから、前述の物質移動律速は妥当なものと考えられる。ところが、T. EMI and R. D. PEHLKE⁵⁾ は反応系に酸素を導入する直前に高周波の出力を切断した状態で測定を行ない攪拌の影響はないと報告している。彼らの研究で界面反応律速が提案されたのはここに大きな根拠をもっていると思われる。本研究でも同様の方法で測定してみたが Fig. 11 で見るように T. EMI らとは異なつた結果が得られた。この場合には試料の温度が大きく低下するので、反応速度の減少には温度の影響も無視できないほど作用するものと考えられる。

4.2 溶鉄中の酸素および硫黄の影響

溶鉄中の酸素濃度を 1650 ppm まで変化させ、その影響を調べ、これを Fig. 12 に示す。同図から Fe-O 合金系においても測定値は物質移動律速を表す(12)式によつて整理することができ、酸化速度は溶鉄中の酸素量に関係なく一定であることがわかる。これは T. EMI らの研究とも一致する結果である。このように溶鉄中の酸素の影響がないことは、物質移動律速の場合、予想できる現象であり、酸化物/メタル界面の界面反応あるいは溶鉄中の拡散過程などは律速段階ではないことを示すものと考えられ、F) ~ I) の諸過程を律速段階から除外した前述の仮定は妥当であると考えられる。

溶鉄中の硫黄は表面活性元素として働き、溶鉄の表面張力を低下させる元素として知られている⁹⁾。このような表面活性元素の存在は溶鉄表面の物理化学的性質の変化をもたらすため、溶鉄のガス吸収速度も大きく変わってくる。これまで溶鉄のガス吸収速度におよぼす硫黄の影響についてはいくつかの研究があるが、例えば、W. M. BOOSTEIN ら¹⁰⁾ の水素吸収速度、R. D. PEHLKE ら¹¹⁾ および長・井上¹²⁾ の窒素吸収速度、萬谷¹³⁾ の脱窒速度の研究では、少量の硫黄の添加によつて反応速度は大きく低下している。これは硫黄がガス/メタル界面におけるガスの吸着あるいは脱着過程に毒作用するこ

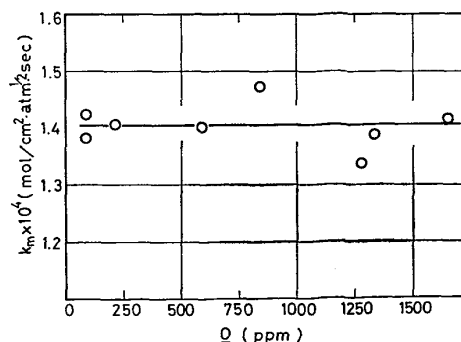


Fig. 12. Effect of oxygen content in Fe-O melt on the apparent rate constant at 1600°C.

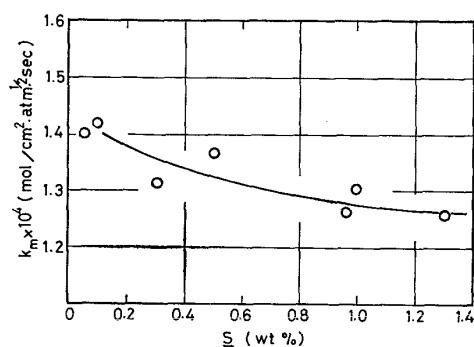


Fig. 13. Effect of sulfur content in Fe-S melt on the apparent rate constant at 1600°C.

とが原因としてあげられる。本研究では 1.3% S までの範囲で酸化速度を測定したが、Fe-S 系においても酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例することがわかり、硫黄の毒作用に基づく律速段階の変化はないことが予想される。Fig. 13 に見掛けの速度定数 k_m と硫黄の関係を示すが、 k_m の値は硫黄の増加とともに少々減少する傾向が見られる。これは溶鉄の硫黄の濃度が増加することによつて表面酸化物の硫黄の濃度が増加し、有効に働く反応界面積の減少に原因するものと思われる。しかし、1.0~1.3% S の場合の k_m の平均値は $1.27 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{1/2}$ で純粋な鉄系のそれに対して約 10% 前後の低下にすぎないので、実験誤差の範囲を考えると硫黄の影響はほぼ無視できるものと見なされる。本研究とは測定条件が異なっているが、浮遊溶融法による L. A. GREENBERG ら²⁾ の研究でも酸化速度におよぼす硫黄の影響はないと報告している。

このように、溶鉄中の酸素と硫黄は酸化速度にほとんど影響をあたえず、酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例することは、物質移動律速を支持していると考えられる。

4.3 反応温度の影響

反応速度におよぼす温度の影響を測定することは、反応機構を推定する有力な方法として、これまでたびたび行われてきた。したがって本研究でも、酸素ガス導入前の温度以外の他の条件を一定に保ち、1540°~1680°C の温度範囲で測定を行つた。得られた結果が Arrhenius 型の式にしたがうと仮定して整理した結果を Fig. 14 に示す。これより見掛けの速度定数の温度式として次式を得た。

$$\log K_m = -4970/4.575T + 2.54 \quad \dots\dots\dots (18)$$

(18)式より得られる見掛けの活性エネルギー (E_{k_m}) の値は約 5 kcal/mol の小さい値であり物質移動律速を支持するように見える。しかし、本研究で仮定した反応モデルによれば(9)式より $k_m = (1/2)k_L \cdot K'$ であり見掛

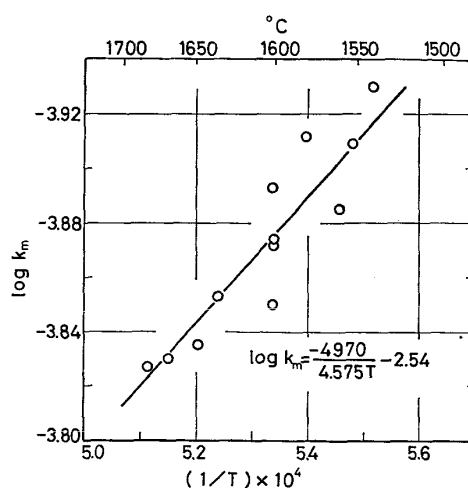


Fig. 14. Arrhenius plot for temperature dependence of the apparent rate constant.

けの活性化エネルギーは次式のように書ける。

$$E_{k_m} = E_{k_L} + E_{k'} \quad \dots\dots\dots (19)$$

ここで、 E_{k_L} は物質移動の活性化エネルギー、 $E_{k'}$ は酸素原子 1 モル ($1/2O_2$ モル) が溶融酸化鉄中に溶解する反応熱であり、熱力学データより $E_{k'} = -60 \text{ kcal/mol}$ 程度の値が予想される。これより E_{k_L} の値としては 65 kcal/mol 程度の値が見積もられ、物質移動の活性化エネルギーとしては大きすぎると言える。しかし、活性化エネルギーの物理的意味を知るためには反応機構についての十分な解明が必要であり、溶融酸化鉄中の拡散種や拡散機構、ガス-溶融酸化鉄界面のガス吸着の問題などについて十分な研究がなされねばならない。しかし、これらの問題はいまだ解決できない課題として残されており、今後の研究にまたなければならない。

5. 結 論

定容測圧法により、純酸素ガスによる溶鉄の酸化速度を測定して、次の結果を得た。

1) 溶鉄の酸素ガスによる酸化過程は、反応初期における酸素と溶鉄間の直接反応による発熱をともなう非常に速い酸化過程と、溶鉄表面に酸化膜を生成後、ガス/酸化物/メタルの3相共存下で進行する比較的ゆつくりした酸化過程よりなる。

2) 3 相共存下における 2, 3 の酸化機構について考察した。その結果、反応速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例し、ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動律速を仮定したモデル式によく一致する。

3) モリブデニウムや白金の板を使用し、高周波炉による溶鉄の攪拌の程度を変化させると、反応速度も変化し、攪拌の大きいほど反応速度は速くなる。

4) 酸化速度は溶鉄中酸素量に関係なく一定である。硫黄の添加は反応速度をすこし遅くするが、その程度は測定誤差の中に入る程度である。

5) 以上の結果より、ガス/熔融酸化鉄/溶鉄の3相共存下における酸化速度は、ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動によつて律速されると考えられる。

6) 見掛けの活性化エネルギーとして 5 kcal/mol の低い値が得られたが、その物理的意味については今後の検討が必要である。

終わりに当たり、本研究の遂行に協力した、川崎製鉄・皆川俊則工学士、帝国酸素・彦坂稔工学士、東北大学工学部・丸山信俊助手、小倉勝広技官、および有益な御討論をいただきました川崎製鉄技研・江見俊彦博士、東北大学工学部金属工学科・菊池淳助教授、不破祐名誉教授の皆様に感謝いたします。

文 献

- 1) P. A. DISTIN and S. G. WHITE: Can. Met. Quart., 9 (1970), p. 419
- 2) L. A. GREENBERG and A. McLEAN: Trans. ISIJ, 14 (1974), p. 395
- 3) S. K. VIG and W.-K. LU: JISI, 209 (1971), p. 630
- 4) T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE: Proc. Int. Conf. Science and Tech. of Iron and Steelmaking, Tokyo, (1971), p. 548
- 5) T. EMI, W. M. BOOSTEIN, and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 9 (1974), p. 1959
- 6) T. EMI and R. D. PEHLKE: 同上 6B (1975), p. 95
- 7) P. KOFSTAD: High-Temperature Oxidation of Metals, (1966), p. 244 [N. Y., wiley]
- 8) P. KOFSTAD: 同上 p. 112
- 9) W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 62 (1958), p. 898
- 10) W. M. BOOSTEIN and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 844
- 11) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 814
- 12) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19
- 13) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1443