

669.046.552.7:541.127.1:669.787

(84) ガス-メタル間反応の機構について

(ガス-メタル間反応の速度論的研究-Ⅱ)

70360

名古屋大学 工学部

森 美 〇佐野正道

鈴木 鼎 松島美経

1. 緒言 酸素-溶融鉄間反応を混合律速モデルにより解析し、これにより見掛け1次、2次反応速度定数 k_1, k_2 の酸素分圧に対する依存性を検討した。また、この解析を Ar-N₂ 混合ガスによる溶鉄の脱窒反応に適用し、混合律速の立場から実験結果を整理し、さらにガス-メタル間反応における吸収と脱ガスの反応次数の違いを説明することを得た。

2. 理論 混合律速の場合、総括反応速度 n (%/sec) はつぎのように書ける。

$$n = d[\%O]/dt = k_R(A/V)([\%O]_e^2 - [\%O]_i^2) = k_m(A/V)([\%O]_i - [\%O]) \quad (1)$$

$$\text{または、} \quad n = \frac{d[\%O]}{dt} = \frac{k_R}{(k_R/k_m) + (1/[\%O]_e + [\%O]_i)} \cdot \frac{A}{V} ([\%O]_e - [\%O]) = k_1 \frac{A}{V} ([\%O]_e - [\%O]) \quad (2)$$

(1) 式より、混合律速の速度式の積分形はつぎのように得られる。

$$\frac{k_R}{k_m} \left\{ \ln \left| \frac{[\%O]_e^2 - [\%O]_i^2}{[\%O]_e^2 - [\%O]_i^2} \right| + \frac{1}{2[\%O]_e} \frac{k_m}{k_R} \ln \left| \frac{[\%O]_e - [\%O]_i}{[\%O]_e + [\%O]_i} \right| \right\} = k_1 \frac{A}{V} t \quad (3)$$

3. 考察 一般に平衡近傍の場合、 $[\%O]_i$ の変化は小さく、したがって (2) 式で k_1 はほぼ一定となり、吸収反応も脱酸反応も1次反応の速度式で整理でき、その速度定数は同じ値をとることが知られる。しかし、 k_1 は、一般には $[\%O]_e, [\%O]_i$ の関数であるため、酸素分圧が変化すると変化するものと推定される。図1, 2に吸収および脱酸反応より得られた平衡近傍における k_1, k_2 と酸素分圧の関係を示す。 k_1, k_2 は明らかに酸素分圧によって変化している。大略 k_R は 0.05 (cm/%·sec), k_m は 0.02 (cm/sec) と推定されるが、これらの値を用いて濃度範囲を広くした場合の吸収、脱酸反応をよく説明できた。

(2) 式で (k_R/k_m) と $(1/[\%O]_e + [\%O]_i)$ は初値移動と界面反応抵抗の相対的大きさを示す。これらから純ガスを用いた吸収反応は一番物管移動律速に近く、また純 Ar ガスを用いた脱酸反応はもと界面反応律速に近いことが推定されるが、これは本実験結果とよく一致した。酸素-溶鉄間反応についても同じように考察することができ、図3に Ar-N₂ 混合ガスによる脱窒反応について k_1 と酸素分圧の関係の実験結果を示したが、計算値と同一傾向にあることがわかる。また、Sieverts装置による脱窒反応は1次反応であり、純 Ar ガス吹付けの脱窒反応は2次反応となることも、混合律速モデルによりよく説明できる。さらに、減圧脱ガスの場合ガス圧が低くなるほど、 k_1 が小さくなることも予想される。

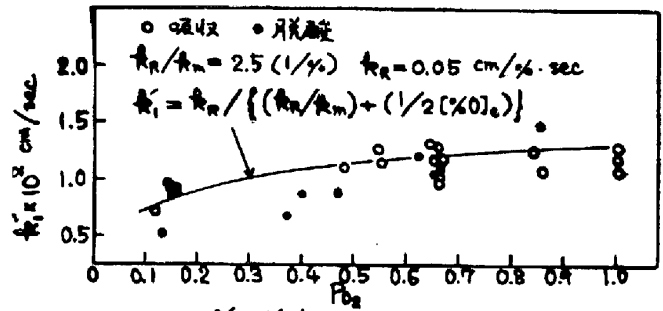


図1 k_1 と酸素分圧の関係 (平衡近傍)

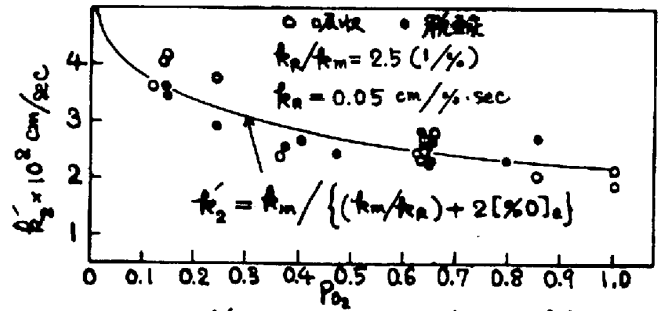


図2 k_2 と酸素分圧の関係 (平衡近傍)

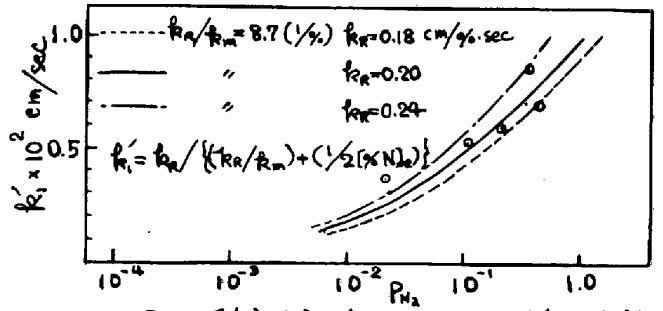


図3 脱窒反応 ($\alpha = 0.036 - 0.038\%$) (平衡近傍)