

(95) ガス-メタル間反応系における表面運動と反応速度の関係

名古屋大学 工学部 ○佐野正道 森 一美

1. 緒言 本研究は溶融銀-酸素間反応について、酸素の界面活性によって生ずる界面現象とその反応速度におよぼす影響を検討したものである。

2. 実験 坩堝加熱と誘導加熱を同時に行なうことのできる加熱炉を用い、銀 210g を溶解した後反応ガス (Ar-O₂) を予熱し、内径 10mm の不透明石英管を通してメタル表面上に吹付け、溶融銀への酸素吸収および溶融銀からの脱酸を行なった。使用した坩堝はシタムライトおよびアルミナ製である。反応ガスの酸素分圧は 0~1 atm, 流量は 1000 Ncc/min, 実験温度は 1000°C である。浴内酸素濃度は ZrO₂·CaO 固体電解質を用いた起電力法により測定した。

3. 実験結果および考察 純酸素ガスにより酸素を吸収させ、浴内酸素濃度を飽和濃度 ([O]_s = 0.298%) にした後、純アルゴンガスに切換え脱酸を行なうと、脱酸の初期には誘導攪拌により表面は自由に運動しているが、脱酸の経過とともに表面運動は次第に減衰し、O濃度が約 0.20% になるとついには停止するようになる。このように表面運動の減衰、停止がおこると脱酸速度はかなり遅くなった。表面運動が停止している場合に純酸素を吹付けるとほとんど瞬時的に表面は自由に運動し始めた。一方、表面運動が停止してもそのまま脱酸を行なうと、O濃度が 0.08~0.03% で表面はふたたび運動し始め、以後表面運動の停止はおこらなかつた。図1はこのような脱酸過程における酸素濃度の変化を示したものである。

図1に示した実験結果を2次反応速度式により整理し、図2に示した。図2から、表面運動の減衰、停止がおこっているときに曲線の勾配すなわち見かけ2次反応速度定数 k_2 が最小値をとることがわかる。このように表面運動が減衰あるいは停止する原因は表面における酸素濃度の不均一性すなわち表面張力の不均一な分布にあると考えられる。

図2においてO濃度が低いところでは2次反応律速になっており、したがって k_2 は2次反応速度定数 k_2 に等しい。本実験における k_2 は前報¹⁾ で得た k_2 に一致している。

表面運動の減衰あるいは停止は、1次反応と2次反応の混合律速の速度式

$$-d[O]/dt = k_2(A/V)([O]_s^2 - [O]_e^2) = k_1(A/V)([O] - [O]_e)$$

[O]_s, [O]_e: 界面, 平衡酸素濃度, A: 界面積, V: 体積

において主として1次反応速度定数(物質移動係数) k_1 に影響をおよぼすので、 $k_2 = 0.0638 \text{ cm}/\% \cdot \text{sec}$ を使用してこの k_1 の値を求め、図3に示した。これから表面運動の減衰、停止といった界面現象は k_1 にいちじるしい影響をおよぼすことがわかる。

1) 鉄と鋼, 56 (1970) 583.

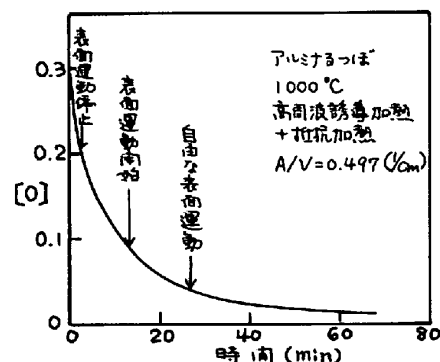


図1 純アルゴン吹付けによる脱酸曲線

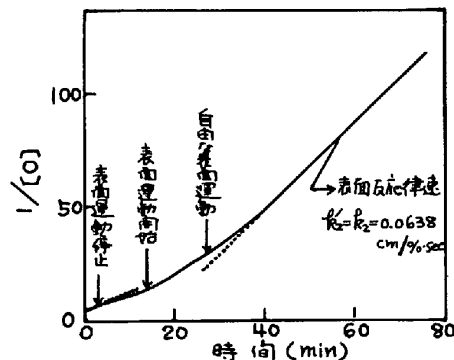


図2 1/[O]と時間の関係

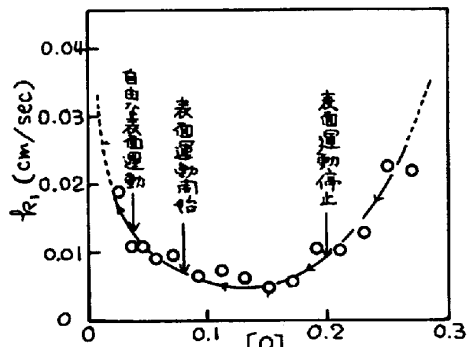


図3 k_1 の減少と[O]の関係