

論 文

溶鉄中への SiO₂ 溶解反応の速度論的研究*

坂上 六郎**・笹井 興士***

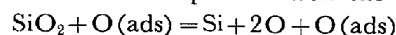
Kinetic Study on the Dissolution Reaction of SiO₂ into Liquid Iron

Rokuro SAKAGAMI and Takashi SASAI

Synopsis:

The kinetics of dissolution of SiO₂ into liquid iron has been investigated by a method of rapid rise of the temperature of the melt in silica crucible from 1550°C to 1600°C, or 1635°C.

The oxygen increase of liquid iron is rate-controlled solely by interfacial reaction, until the equilibrium at these temperatures is reached. The following reaction in which the oxygen adsorbed at the crucible-melt interface takes part as a reactant explained well the experimental results.



It is impossible to discuss the phenomena of the Si-deoxidation under the assumption that the local equilibrium is kept at the interface where the reaction proceeds.

The oxygen adsorption isotherm for the interface is estimated.

(Received Jan. 29, 1971)

1. 緒 言

Si 脱酸に関する種々の実験事実から、脱酸反応の進行は、核生成と成長という観点から一般的に検討すべきであり、また少なくとも Si 脱酸では、成長過程に local equilibrium の成立することを前提とした拡散成長理論は適用できず、むしろ化学反応律速の立場から考察すべきことを指摘したり。

したがって、Si 脱酸の諸現象を正しく把握するためには、まず Si 脱酸反応の速度則を確立し、同時にその反応機構についても認識を深めておくことが必要不可欠と考えられる。

前報では、Si 脱酸反応の機構を解明するうえで、逆反応すなわち SiO₂ の溶鉄中への溶解過程を追求することが、きわめて有力な手掛かりとなることを当時のデータをもとにして説明したが、その後さらに種々の条件下で実験を行ない、反応機構を考察した結果を報告する。

2. 実験方法

実験装置および方法は、前報 C 実験の場合とまったく同様で、不透明石英坩堝（内径～36 mm）に溶解した約 400 g の溶鉄に所定量の Si を添加後、浮上した皮膜を十分除去し、1550°C で約 1 hr 保持してから、高

周波の出力を最大にして、急激に 1635°C あるいは 1600°C に昇温する。これらの温度に到達してから以後（所要時間 1550°C → 1635°C ～ 25 sec; 1550°C → 1600°C ～ 17 sec）、適当な時間間隔で試料採取を行ない、SiO₂ 溶解反応の進行に伴う溶鉄酸素および Si の増加を追跡した。

温度測定には Pt-Rh (6:30) 熱電対を使用し、試料の酸素は真空溶融法、Si は重量法と吸光光度法によって定量した。なお吸光光度法による場合には、試料を酸溶解後濾過し、残渣をアルカリ溶融、中和処理して濾液に混じたのち、全量を定量した。また加熱溶解には高周波炉を用い、実験は Ar 雰囲気中で行なった。

3. 実験結果

Fig. 1 に 1635°C に昇温してから以後の Si、酸素変化の一例を示したが、Si は酸素と化学量論比を保ちながら増加することが確認されたので、以下溶鉄の酸素変化のみに着目して、実験結果を説明する。

* 昭和44年4月本会講演大会、昭和45年9月国際会議にて発表

昭和46年1月29日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

*** 東北大学 大学院

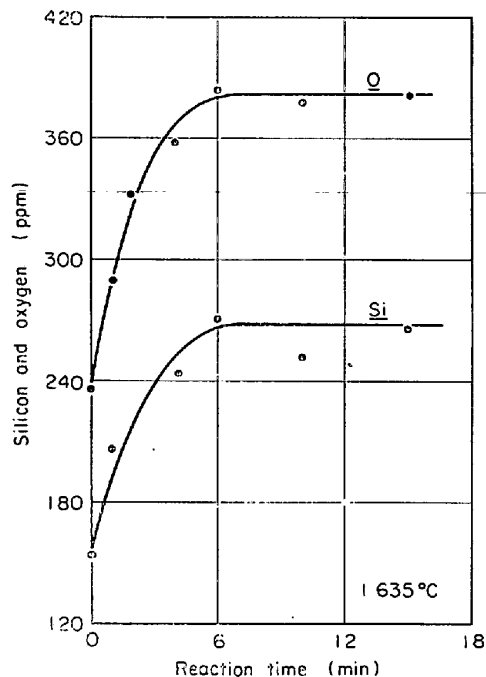


Fig. 1. Change in silicon and oxygen concentrations of liquid iron with time.

Fig. 2, 3 に 1550°C から 1635°C, 1600°C に昇温したさいの酸素変化を示した。これらの結果の特徴を要約すると、つぎのようになる。

1635°C

1) 酸素増加の初速度は、溶鉄の初酸素濃度 C_0^O とともに次第に増大する。とくに C_0^O が 60 ppm の近傍で急増する。

2) $C_0^O > \sim 250$ ppm になると、初速度はほぼ一定となる。

3) 平衡への到達時間は、平衡酸素値 C^E がやく 100 ppm 以下の場合には、約 6 min であるが、100~200ppm の場合には約 4 min と短時間になり、さらに C^E が増大すると、ふたたび長時間を要するようになる。なおこれらの値は、前報 A 実験の脱酸素過程のときと同様に、真の平衡到達時間を意味したものではない。

1600°C

1) 温度が低くても、平衡到達にとくに長時間を要することはなく、 $C^E < \sim 150$ ppm では約 4 min, $C^E > \sim 180$ ppm では約 6 min で平衡に到達する。

2) 初速度と初酸素濃度の関係は、1635°C のそれと類似しているが、 $C_0^O > \sim 160$ ppm で初速度はほぼ一定となる。

また 1600°C, Si \sim 0.2% の場合について、内径の異なる坩堝 (25, 46 mm) を使用し、反応進行に及ぼす界面積の影響を検討したが、Fig. 4 に示したように、初速度は F/V に比例して増大することがわかった。

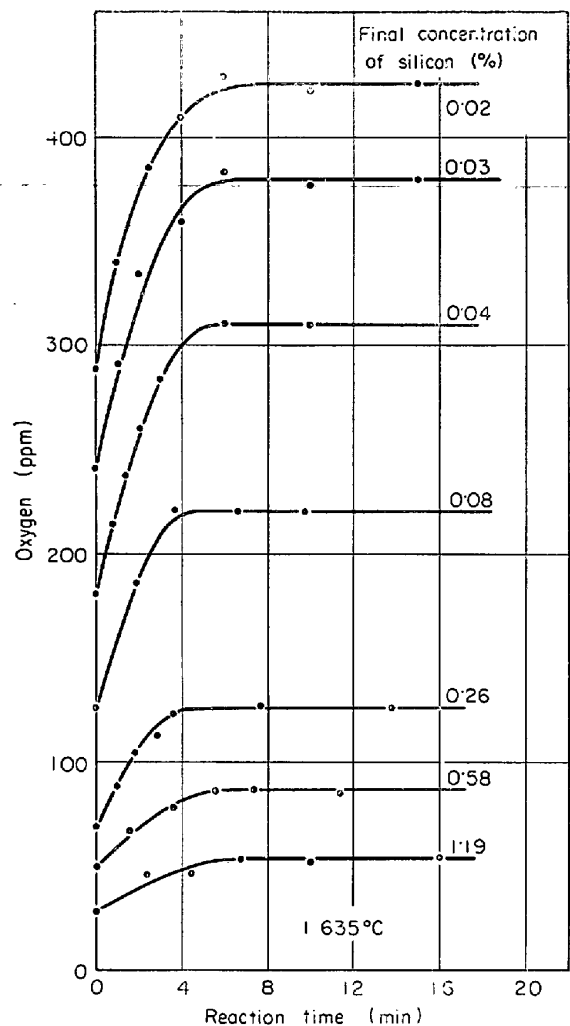


Fig. 2. Change in oxygen concentration of liquid iron with time.

4. 考 察

以上 SiO_2 溶解過程についての実験結果を説明したがこの過程の考察が Si 脱酸素反応機構の解明に有力な手かりを与えると述べたのは、つぎのような理由による。

1) 本実験では、反応の初期だけでなく、平衡到達までの全過程を対象としているので、この過程が化学反応律速的と断定できれば、少なくとも攪拌浴においては、前報で予想したように、 SiO_2 と Si, 酸素を含む溶鉄界面で local equilibrium の成立していないことが確立されることになる。さらに溶鉄の酸素変化は、脱酸素の寄与も含めた $\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{O}$ のような可逆反応形式でとりあつかわなければならないが、したがって、実験結果から SiO_2 溶解反応と同時に、Si 脱酸素反応の機構も考察することができる。

2) 脱酸素反応の場合は、実態不明な核生成の挙動に関連して、反応の進行場所、反応界面積、生成粒子数など

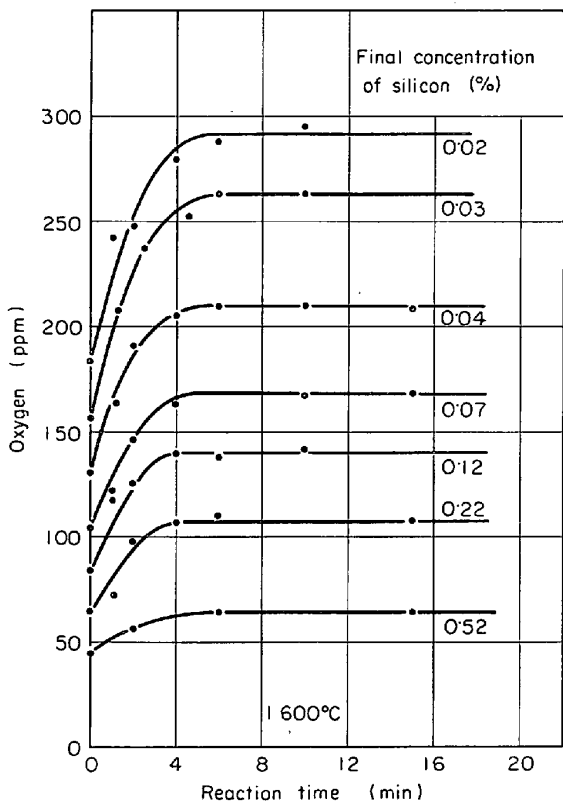


Fig. 3. Change in oxygen concentration of liquid iron with time.

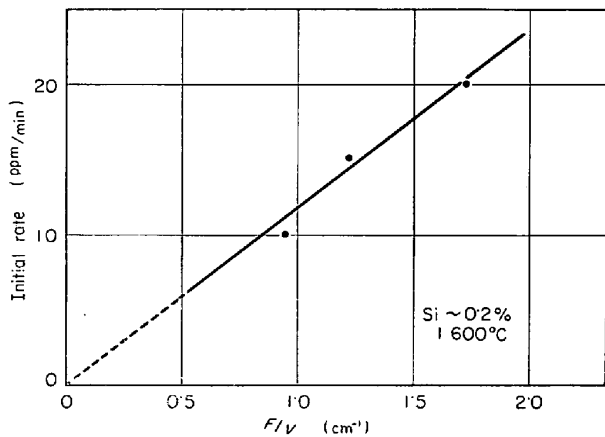


Fig. 4. The effect of the interfacial area on the initial rate of oxygen increase.

を正確に評価することがきわめて困難であり、そのため脱酸過程の厳密な解析は、實際上ほとんど不可能といつてよい。

これに対して本実験では、ある平衡状態からより高温の平衡状態への変化をみつかつていっているので、反応中 SiO₂ 粒子は生成せず、粒子の生成、存在に起因する困難さはない。また Fig. 4 から、反応場所は SiO₂-溶鉄界面であることが明白であり、しかも反応界面積は反応中一定とみなされる。

3) SiO₂+2C=Si+2CO 反応のようなガス成分の関与する反応とか、あるいはこの種の反応を含む反応系では、反応場所におけるガスの存在、またガスの生成脱離の挙動が反応の進行に決定的な影響を及ぼすため、きわめて複雑な反応系となり機構の定量的考察は困難であるが、本実験では界面に生成した Si、酸素が界面からただちに溶鉄中へ溶解する過程を対象にしているの、このような複雑な因子の介入する余地はない。

上記の諸点から、SiO₂ の溶鉄への溶解過程は比較的内容の単純な反応系と考えられるが、以下その反応機構を拡散律速、化学反応律速の立場から順次検討しよう。

4.1 拡散律速

界面で生成した酸素の溶鉄中への拡散が律速的とする、溶鉄の酸素増加は次式で表わされる。

$$dC_O/dt = F/V \cdot k (C_O^E - C_O) \dots\dots\dots (1)$$

(1)式から容易に理解されるように、拡散律速の過程であれば、平衡への到達距離が増大するほど、平衡到達には長時間を要することになる。ところが実際には C_O^E < ~100 ppm では 6 min、到達距離のより大きな C_O^E 100 ~ 200 ppm では、4 min とむしろ短時間になり、さらに C_O^E > ~200 ppm では 6 min と、(1)式からの期待とはまったく異質の変化をしている。

試みに(1)式の積分形

$$\ln \frac{C_O^E - C_O^I}{C_O^E - C_O} = \frac{F}{V} kt \dots\dots\dots (2)$$

(2)式から、左辺と t の関係をプロットすると、両者の関係は F/V · k を勾配とする直線とはならず、Fig. 5 に示したように、1600°C、1635°C のいずれの場合も、Si 濃度によつてそれぞれ異なる曲線となつた。

このような著しい矛盾の生ずることから、本実験条件下の SiO₂ 溶解反応は、少なくとも拡散によつて律速されていないと結論される。

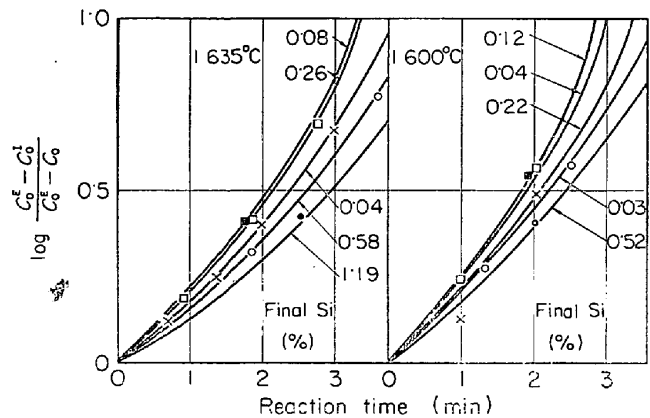
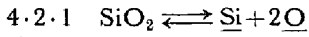


Fig. 5. Plots of log $\frac{C_O^E - C_O^I}{C_O^E - C_O}$ versus time.

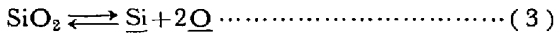
なお拡散律速的でないとして明かに断定できたのは、2), 3) で述べたような意味において、実験結果の内容が単純なためと考えられる。

4.2 化学反応律速

そこでつぎに界面における反応が律速の場合を検討する。



SiO_2 溶解反応の進行が次式で表わされるとすると、



酸素増加の速度式は、

$dC_O/dt = 2F/V \cdot (k_1 - k_{-1}C_{Si}C_O^2) \dots\dots\dots (4)$

$k_1/k_{-1} = K'_{Si}$ の関係を代入すると、(5)式がえられる。

$dC_O/dt = 2F/V \cdot k_{-1}(K'_{Si} - C_{Si}C_O^2) \dots\dots\dots (5)$

さて(5)式で、 K'_{Si} は 1635°C もしくは 1600°C の平衡定数であり、 $C_{Si}C_O^2$ も反応開始点では 1550°C の K'_{Si} に等しいから、 $(K'_{Si} - C_{Si}C_O^2)$ は少なくとも反応初期はほぼ一定とみなしてよい。したがって溶解反応の進行が(3)式によつて表わせる場合には、酸素増加の初速度は C_{Si} , C_O の初期値に無関係に一定となるはずである。

$F/V \cdot k_{-1} = 1 \text{ sec}^{-1}$ と見積つて計算すると、Fig. 6 のような速度曲線がえられ、予期したごとく初速度はすべて一定であり、また平衡酸素値の高いほど、平衡到達に長時間を要することがわかった。

このような傾向は、実験事実と著しく相違しており、

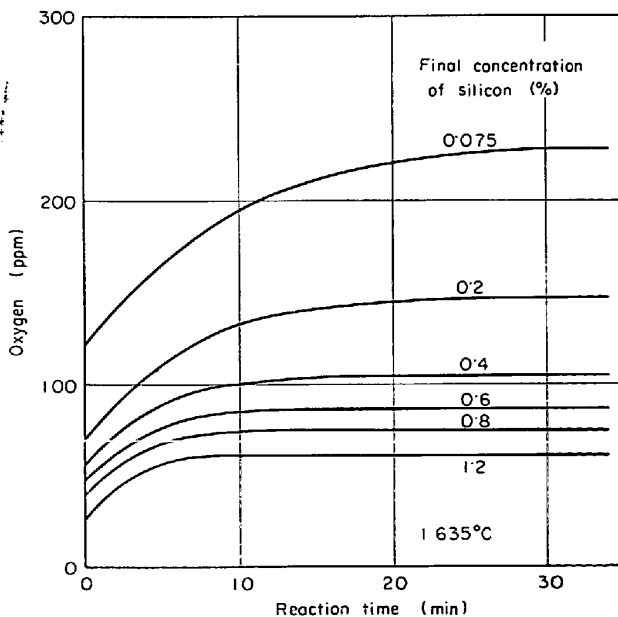


Fig. 6. Change in the oxygen concentration of liquid iron calculated by setting $F/V \cdot k_{-1} = 1 \text{ sec}^{-1}$ in eq. (5)

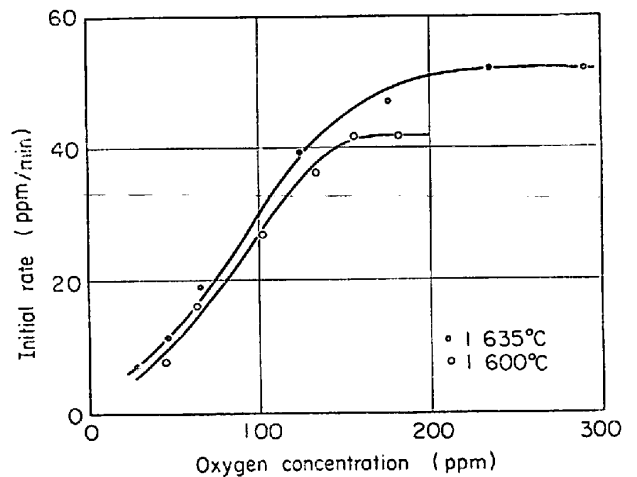


Fig. 7. Variation of the initial rate with the initial concentration of oxygen.

SiO_2 溶解過程を(3)式によつて説明することは不可能である。

この理由は、(3)反応には、界面反応としての機構がまったく考慮されていないからである。すなわち、酸素が界面活性な元素であることはよく知られた事実であり²⁾、界面に吸着した酸素が反応の進行に重大な役割を果たすことを当然考慮する必要があるからである。

たとえば、実験結果から酸素増加の初速度と初酸素濃度の関係をプロットすると、1600, 1635°C の両温度について Fig. 7 のような曲線がえられるが、これらの曲線は、その形が吸着等温線のそれにきわめて類似していることも、この間の事情を物語っている。

さて $(C_O^E - C_O^I)$ の大きいほど、平衡到達に長時間を要するはずであるのに、短時間にもしくは同程度の時間で平衡に到達するという事実は、溶鉄酸素濃度とともに吸着酸素量が増大することを考慮すると、結局吸着酸素がなんらかの形で反応促進の機能を果たしていることを意味している。

吸着酸素が反応を促進するという点で、 SiO_2 溶解反応の進行は、不均一触媒反応のそれと類似しているといえよう。

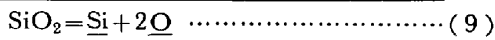
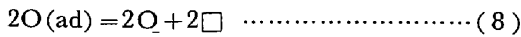
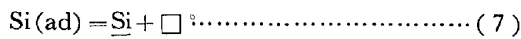
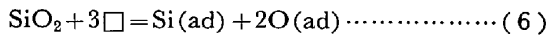
一般に不均一触媒反応では、a) 反応物が拡散によつて触媒表面に運ばれ、b) これが触媒表面に吸着し、c) 吸着した反応物が表面上で吸着状態の生成物に変化し、d) さらに表面より脱離し、e) 最後に拡散してゆくといつた反応経路をとる³⁾。

本反応系に触媒的なものは存在しないが、反応は SiO_2 -溶鉄界面でこれに準じた経路をへて進行すると考えられる。

これら諸過程のうち、拡散過程は律速的でないことが確認されているので、まず反応界面への吸着脱離過程を検討する。

4.2.2 吸着脱離過程

SiO₂の分解によつて生成した Si あるいは酸素がいつたん界面に吸着し、これが脱離する過程を律速段階とする。これら元素の吸着が、いわゆる localized site への化学吸着であることを前提として、いまつぎのような反応経路を仮定すると、



1) Si の吸着・脱離が律速の場合

$\underline{\text{Si}}$ の増加速度は⁵⁾

$$dC_{\text{Si}}/dt = F/V \cdot (k_{\text{Si}}C_{\text{Si(ad)}} - k'_{\text{Si}}C_{\text{Si}}C_l) \dots\dots\dots (10)$$

(6) 反応および酸素の吸着脱離過程は、近似的に平衡状態にあるとみなされるので

$$K = \frac{C_{\text{Si(ad)}} \cdot C_{\text{O(ad)}}}{C_l^2}, C_{\text{O(ad)}} = K_0 C_0 C_l^*$$

の関係から、(10) 式の $C_{\text{Si(ad)}}$ を消去すると、

$$\begin{aligned} dC_{\text{Si}}/dt &= F/V \cdot (k_{\text{Si}}KK_0^{-2}C_lC_0^{-2} - k'_{\text{Si}}C_{\text{Si}}C_l) \\ &= F/V \cdot C_lC_0^{-2}(k_{\text{Si}}KK_0^{-2} - k'_{\text{Si}}C_{\text{Si}}C_0^2) \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

平衡状態では、 $k_{\text{Si}}KK_0^{-2} = k'_{\text{Si}}C_{\text{Si}}^E C_0^{-2} = k'_{\text{Si}}K'_{\text{Si}}$

$$\text{結局 } dC_{\text{Si}}/dt = F/V \cdot k'_{\text{Si}}C_lC_0^{-2}(K'_{\text{Si}} - C_{\text{Si}}C_0^2) \dots\dots\dots (12)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } C_l &= L - (C_{\text{O(ad)}} + C_{\text{Si(ad)}}) \\ &= L - C_l(K_0C_0 + KK_0^{-2}C_0^{-2}) \end{aligned}$$

$$\therefore C_l = \frac{L}{1 + K_0C_0 + KK_0^{-2}C_0^{-2}} \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式を (12) 式に代入すると、

$$dC_{\text{Si}}/dt = \frac{FLk'_{\text{Si}}}{V(C_0^2 + K_0C_0^3 + KK_0^{-2})} (K'_{\text{Si}} - C_{\text{Si}}C_0^2) \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式から明らかなように、Si の吸着脱離過程が律速の場合には、Si 増加の初速度つまり酸素増加の初速度は、初酸素濃度の増加とともに減少することになり、実験結果とまったく相反した挙動を示すことになる。

2) 酸素の吸着脱離が律速の場合

(8) 式は、 2O(ad) あるいは $2\underline{\text{O}}$ が対になつて吸着脱離するのではなく、 O(ad) もしくは $\underline{\text{O}}$ が単独で 2 個ずつ吸着脱離する過程を表示したものと考えると、酸素の増加は

$$dC_{\text{O}}/dt = \frac{2F}{V} (k_{\text{O}}C_{\text{O(ad)}} - k'_{\text{O}}C_{\text{O}}C_l) \dots\dots\dots (15)$$

$$K = \frac{C_{\text{Si(ad)}} \cdot C_{\text{O(ad)}}}{C_l^2}, C_{\text{Si(ad)}} = K_{\text{Si}}C_{\text{Si}}C_l^*$$

$$K = K_{\text{Si}}K_0^2K'_{\text{Si}}$$

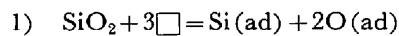
などの関係を利用し、1) と同様の手順で $C_{\text{O(ad)}}$, $C_{\text{Si(ad)}}$, C_l を消去すると、最終的に次式がえられる。

$$\begin{aligned} dC_{\text{O}}/dt &= \frac{2FLk'_{\text{O}}}{V(C_{\text{Si}}^{1/2} + K_{\text{Si}}C_{\text{Si}}^{3/2} + K_0K_{\text{Si}}'^{-1/2})} \\ &\cdot (K_{\text{Si}}'^{1/2} - C_{\text{Si}}^{1/2}C_0) \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

ここで $1/(C_{\text{Si}}^{1/2} + K_{\text{Si}}C_{\text{Si}}^{3/2} + K_0K_{\text{Si}}'^{-1/2})$ は、反応の進行にともなつて減少するが、正逆両反応の濃度ターム項 (括弧でくくつた項) 以外に、このような時間とともに減少する関数を含む速度式によつて、Fig. 2, 3 の結果を説明することはできない。

以上 (6), (7), (8) の反応経路を例にとつて Si, 酸素の吸着脱離過程を検討し、そのいずれも律速段階とは認められないことを明らかにした。なお界面反応として (6) 反応と異つた機構を想定しても、吸着脱離過程が律速的でないことは容易に証明することができる。

4.2.3 界面反応律速



前記の反応経路で (6) 反応が律速的とすると、溶鉄酸素の増加は

$$\begin{aligned} dC_{\text{O}}/dt &= \frac{2F}{V} (k_1C_l^3 - k_{-1}C_{\text{Si(ad)}}C_{\text{O(ad)}}^2) \\ &\dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

吸着物質が immobile layer を形成する場合には、隣接した reactant ないし product 同志が反応することを考慮して (17) 式にはさらに配位因子を含めるべきであるが⁷⁾、定性的議論にはその必要がないので、ここでは省略してある。

(7), (8) の吸着脱離過程は平衡状態にあるとみなされるから、

$$\begin{aligned} C_{\text{Si(ad)}} &= K_{\text{Si}}C_{\text{Si}}C_l^*, C_{\text{O(ad)}} = K_0C_0C_l^*, \\ k_1 &= k_{-1}K_{\text{Si}}K_0^2K'_{\text{Si}} \end{aligned}$$

の諸関係を代入して

$$\begin{aligned} dC_{\text{O}}/dt &= \frac{2F}{V} k_{-1}K_{\text{Si}}K_0^2C_l^3 (K_{\text{Si}}' - C_{\text{Si}}C_0^2) \\ &\dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$\text{ここで } C_l = L / (1 + K_0C_0 + K_{\text{Si}}C_{\text{Si}}) \dots\dots\dots (19)$$

$$\therefore dC_{\text{O}}/dt = \frac{2Fk_{-1}K_{\text{Si}}K_0^2L^3}{V(1 + K_0C_0 + K_{\text{Si}}C_{\text{Si}})^3} (K_{\text{Si}}' - C_{\text{Si}}C_0^2) \dots\dots\dots (20)$$

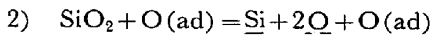
* LANGMUIR の吸着等温式に相当する⁶⁾。次節で述べるように、酸素の吸着は理想的な LANGMUIR 式に従わないが、吸着式の如何によつて (21) 式までの結論は影響されないで、以下簡単のため、LANGMUIR 吸着等温式を採用した。

K_O, K_{Si} の値は不明であるが、溶鉄表面の吸着平衡定数については、酸素のそれが 100 のオーダーであるに対し²⁾、KOZAKEVITCH らによる Fe-Si 系溶鉄の表面張力測定値から、溶鉄表面の全吸着席濃度を 10^{15} molecule/cm² として見積つた Si のそれは、 ~ 0.05 と推定されることから、 $K_O \gg K_{Si}$ と考えられ、(20)式は近似的に

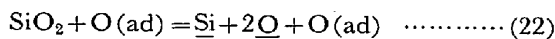
$$dC_O/dt = \frac{2Fk_{-1}K_{Fe}K_O^2L^3}{V(1+K_O C_O)^3} (K_{Si}' - C_{Si} C_O^2) \dots\dots (21)$$

(21) 式によれば、 dC_O/dt は初酸素濃度の増加とともに著しく減少することになり、実験結果の説明は不可能である。

これは C_O の増加とともに $C_{O(ad)}$ が増大し、これに応じて C_I が減少するからであり、結局(6)式では生成した $O(ad)$ が毒作用を呈し、結果的に SiO_2 の溶解が阻害されるような機構になつているからといえる。



さて Fig. 7 に示した初酸素濃度と初速度の関係が吸着等温線に類似していることは、吸着酸素が reactant として直接 SiO_2 溶解反応に関与している明白な証拠と考えられること³⁾、また前節の結果から明らかのように、反応系あるいは生成系のいずれか一方のみに吸着酸素を含むような反応機構では、結果的に吸着酸素が反応阻害の働きをすること、さらにまた $dC_O/dt = 0$ では、平衡条件 $K_{Si}' = C_{Si} C_O^2$ を満たさなければならないなどを考慮して種々検討した結果、 SiO_2 溶解反応および Si 脱酸反応の進行を表わす唯一の overall reaction として、次式を採用した。



溶鉄の酸素変化は、次式によつて与えられる。

$$\begin{aligned} dC_O/dt &= \frac{2F}{V} (k_1 C_{O(ad)} - k_{-1} C_{Si} C_O^2 C_{O(ad)}) \\ &= \frac{2F}{V} k_{-1} C_{O(ad)} (K_{Si}' - C_{Si} C_O^2) \\ &= \frac{2F}{V} k_{-1} L \theta_O (K_{Si}' - C_{Si} C_O^2) \dots\dots (23) \end{aligned}$$

この式中の L は、酸素吸着席の全濃度を意味している。

(23) 式を計算するためには、 θ_O と溶鉄組成の関係すなわち酸素の吸着等温式を代入しなければならないが、酸素の吸着が理想的な LANGMUIR 式に従わないことを考慮すると、前節までの議論のように、単純に $C_{O(ad)} = K_O C_O C_I$ とおいて定量的考察を進めることは許されない。

ところが SiO_2 -溶鉄界面の酸素吸着に関しては、現在なんらの情報もえられないので、SWISHER らが KOZAKEVITCH らの表面張力測定結果から計算した 1550°C における Fe-O 系溶鉄表面の酸素の吸着等温式³⁾

$$[\%O] = k_O \frac{\theta'_O}{1 - \theta'_O} \dots\dots (24)$$

$$k_O = 0.014 - 0.0127\theta'_O \dots\dots (25)$$

をまず使用してみた。(Fig. 8)

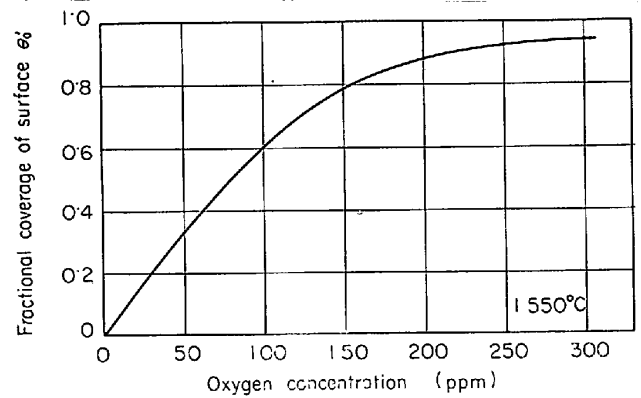


Fig. 8. The oxygen adsorption isotherm for liquid iron. (from SWISHER and TURKDOGAN³⁾)

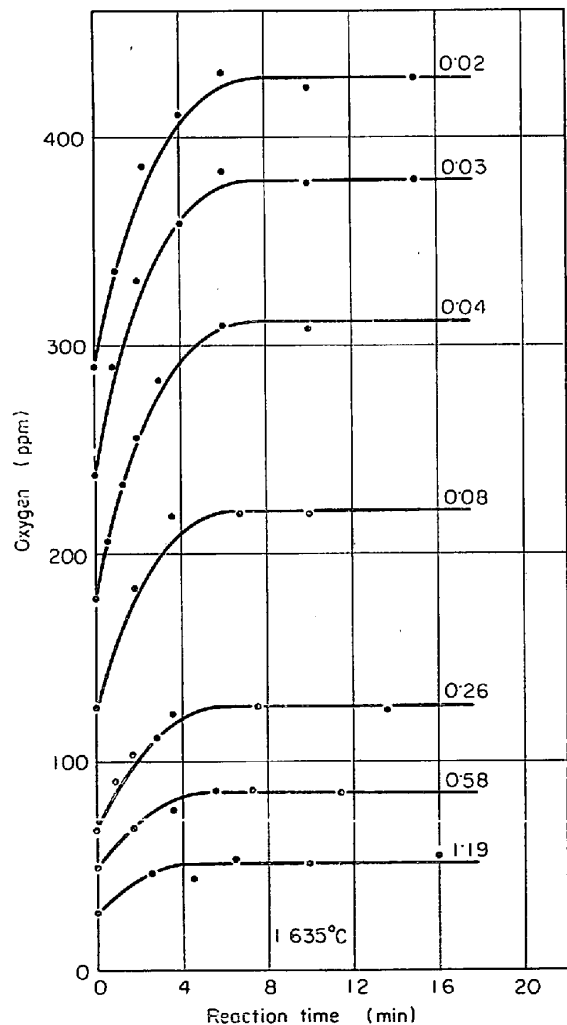


Fig. 9. The rate curves calculated by eq.(23), using the adsorption isotherm shown in Fig. 8.

Fig. 9 は 1635°C について、 $k_{-1}L=1.5 \text{ cm sec}^{-1}$ と見積つた*ときの計算結果と実測点を示したものである。(5)式から計算した Fig. 6 の結果と比べると、初速度の変化では両者の一致ははるかに良好となり、また Si 濃度の低いほど到達時間の長くなる傾向も顕著ではなくなつた。この理由は、高 Si 範囲において $C_{O(\text{ad})}$ が小さいため、この領域で反応速度が遅くなるからであり、吸着酸素を reactant として含む (22) 式が反応式として適切なことを物語っている。

ただ Si 濃度の低いとき平衡到達に長時間を要する傾向は依然として残っており、Fig. 2, 3 の特異な実験結果を完全に説明できたとはいえない。これは SWISHERらの計算結果をそのまま SiO₂-溶鉄界面の酸素吸着に適用したためと考えられる。

さて SiO₂-溶鉄界面の酸素吸着であるが、(23)式によると、 dC_O/dt の初期値すなわち初速度と溶鉄酸素濃度の関係は、反応開始点では $(K_{Si}' - C_{Si} C_O^E)$ は一定であり、また F/V , k_{-1} も一定なことから、結局 $L\theta_0$ と溶鉄酸素濃度の関係を表わしていることになる。つまり Fig. 7 で初速度を吸着量におきかえてみると、これらの曲線はそのまま酸素の吸着等温線に相当することになる。

そこで初速度が一定となつたところを、 $\theta_0=1$ として規格化することによつてえられた曲線を、1600°, 1635°C の吸着等温線とみなし、これらの曲線をそれぞれつぎのような誤差函数によつて近似した。(Fig. 10)

$$\theta_0(1600^\circ\text{C}) = 1/2\{1.0 + \text{erf}(170 \cdot (C_O - 0.008))\} \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\theta_0(1635^\circ\text{C}) = 1/2\{1.0 + \text{erf}(140 \cdot (C_O - 0.009))\}$$

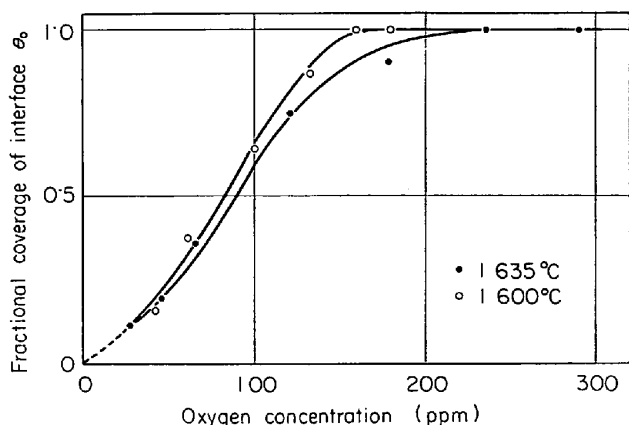


Fig. 10. Oxygen adsorption isotherms.

* $2F/V \cdot k_{-1}L$ に任意の数値を与えて計算した酸素変化を実測値と比較し、両者にもつともよい一致のみられる数値を決定する。 $k_{-1}L$ はこれを $2F/V$ で割つて求めたが、このさい坩堝内壁が平滑であると仮定して算出した界面積を用いた。

.....(27)
 なおこれらの表式は、Fig. 7 の曲線をただ数学的に表現したものであり、酸素吸着についての物理化学的意味をもつたものではない。

Fig. 11, 12 に $k_{-1}L=1.25 \text{ cm sec}^{-1}$ (1635°C), 2.25 cm sec^{-1} (1600°C) として計算した結果 (実線) と実測点を示したが、一致はきわめてよく、初速度の変化はともかくとしても、それ以後の酸素変化や平衡到達時間など、実験結果の特徴をほとんど完全に説明することができた。

θ_0 の挙動に着目すると、たとえば 1635°C の結果で、 $C_O^E < \sim 100 \text{ ppm}$ のとき平衡到達に長時間を要するのは、この領域で θ_0 がまだ小さいためであり、 $C_O^E 100 \sim 200 \text{ ppm}$ で 4 min と短時間になるのは、 θ_0 がこの範囲で急激に増大する一方、平衡への到達距離が $< 100 \text{ ppm}$ の場合と比べてそれほど大きくなっていないからであり、さらに $C_O^E > 200 \text{ ppm}$ でふたたび到達時間の長くなる

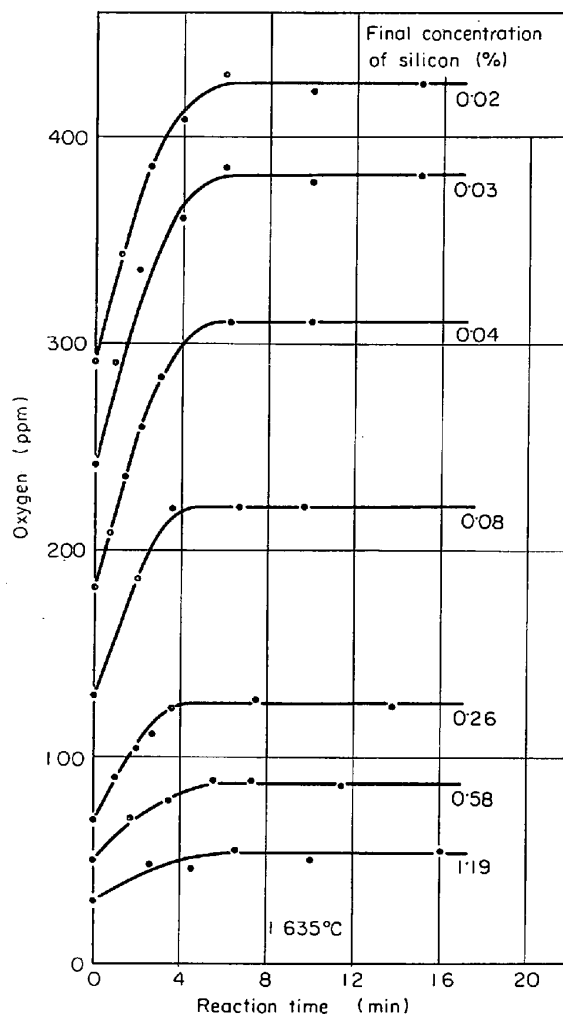


Fig. 11. The rate curves calculated by eq.(23), using the adsorption isotherm shown in Fig. 10.

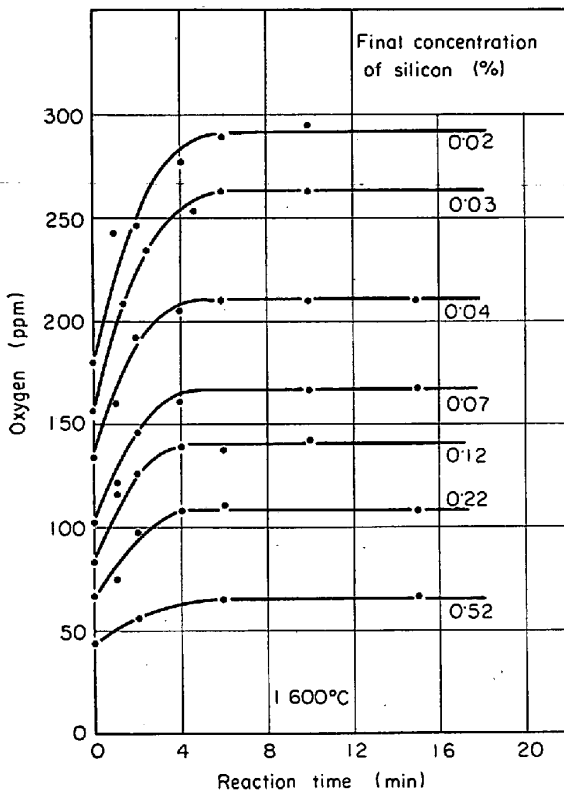


Fig. 12. The rate curves calculated by eq. (23), using the adsorption isotherm shown in Fig. 10.

のは、 θ_0 の変化が飽和に近づくに対し、到達距離はさらに大きくなるためと解される。また初速度の変化は、 θ_0 と C_0 の関係をそのまま反映したものと理解される。

以上(22), (23), (26), (27)式を採用するにいたつた経過を述べたが、すでに述べたように、拡散律速的でないことが明白なことで、またこれによつて実験結果がきわめてよく説明されることから、本実験条件における SiO_2 溶解反応は、平衡に到達するまでの全過程が、界面反応によつて律速されると結論することができる。

このことはまた、Si脱酸反応の進行時少なくとも攪拌浴においては、反応界面で local equilibrium の成立していないことを意味している。

4.2.4 見かけの活性化エネルギー

1600°, 1635°C の両温度について、 $k_{-1}L$ が溶鉄組成に無関係な定数として決定されたので、 $k_1/k_{-1} = K_{\text{Si}'}$ の関係から、 $K_{\text{Si}'} = 2.2 \times 10^{-5}$ (1600°C), 4.5×10^{-5} (1635°C) として

$$k_1L(1600^\circ\text{C}) = 5.0 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_1L(1635^\circ\text{C}) = 5.6 \times 10^{-5} \quad \text{〃}$$

ここで L を温度に無関係な定数と仮定すると、次式

$$E = RT_A T_B / (T_B - T_A) \cdot \ln k_B / k_A \dots\dots\dots (28)$$

から SiO_2 溶解反応および Si 脱酸反応の見かけの活性

化エネルギーを求めることができる。計算の結果つぎのような値がえられた。

$$E(\text{SiO}_2 \text{ 溶解反応}) = 30 \text{ kcal/mol}$$

$$E'(\text{Si 脱酸反応}) = -110 \text{ kcal/mol}$$

脱酸反応については、負の活性化エネルギーがえられたが、これは律速素反応のそれが負であることを意味したのではなく、律速素反応に対応する活性状態の山の高さが、反応系 ($\text{SiO}_2 + \text{O}_{(\text{ad})}$) を基準にして 30 kcal であり、生成系 ($\text{Si} + 2\text{O} + \text{O}_{(\text{ad})}$) に対して -110 kcal ということである。また $E - E' = \Delta H = 140 \text{ kcal}$ は、Si 脱酸反応の反応熱に等しい。

ただ L を温度に無関係な定数として取扱つてよいかどうかは、きわめて問題のあるところであり¹⁰⁾、今後さらに検討する余地があるように思われる。(高温ほど L は減少すると考えられる。)

いずれにしても、1600°C の場合 1635°C よりとくに平衡到達に長時間を要することはなく、ほぼ同程度の時間で平衡に到達するという実験結果の特徴は、温度の影響を見かけの活性化エネルギーで表現したとき、 SiO_2 溶解反応のそれが 30 kcal/mol, Si 脱酸反応のそれが -110 kcal/mol という結果として集約されるわけである。

4.2.5 吸着等温線

Fig. 10 の吸着等温線が LANGMUIR のそれとはかなり異なつた形をしていることについて、つぎの2点を付記したい。

1) LANGMUIR の吸着等温式 $\theta/(1-\theta) = bP$ は、つぎのような前提

- a) 各吸着席はただ1個の吸着分子を収容できる。
- b) 吸着分子のエネルギーはすべて同一である。
- c) 吸着分子間の相互作用は無視できる。

のもとに導かれたものであるが⁹⁾、一方溶鉄表面の酸素吸着については、飽和吸着で最密充填の単分子層を形成することが知られており、²⁾ 酸素はきわめて稠密に吸着するということができる。

この事実を考慮すると、酸素吸着では少なくとも c) の前提は成り立たないとみるのが妥当であり、LANGMUIR の吸着等温線をそのまま適用することに根本的な問題があると考えられる。

固体表面に吸着した分子間の相互作用が無視できない場合について、ADAMSON は

$$\theta/(1-\theta) = b'P \dots\dots\dots (29)$$

$$b' = b_0 \exp[(Q + Z\omega\theta)/RT] \\ = b \exp(Z\omega\theta/RT) \dots\dots\dots (30)$$

を与えているが²⁾、 θ を bP に対してプロットした Fig. 13 からも明らかのように、 ω が正のとき (分子間に引

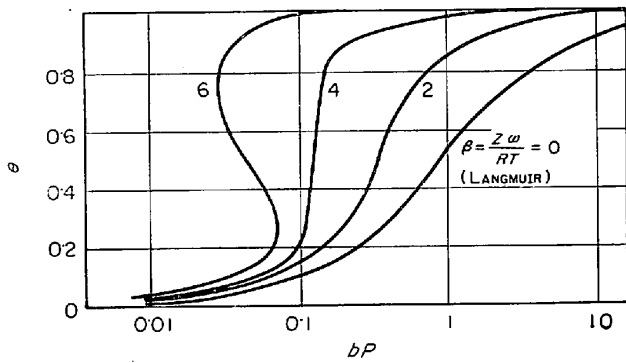


Fig. 13. Langmuir plus lateral interaction isotherms.

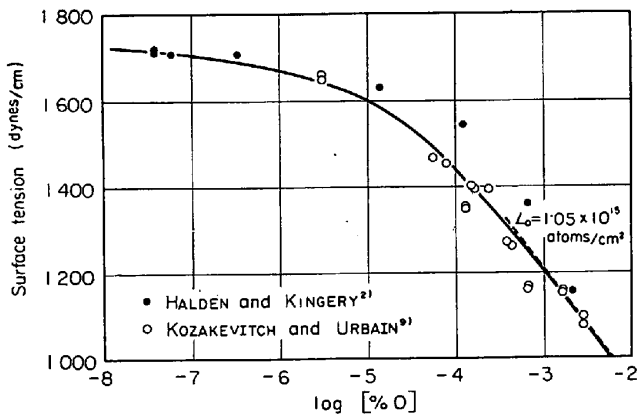


Fig. 14. Surface tension of liquid iron-oxygen alloys, 1550°C.

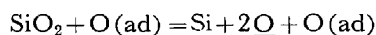
力が働く場合), 条件によつては Fig. 10 と類似した吸着等温線がえられる。

2) Fig. 14 に DARKEN の論文から引用した Fe-O 系溶鉄の表面張力と酸素濃度の関係を示したが¹¹⁾, KOZAKEVITCH, URBAIN と HALDEN, KINGERY の測定のうち後者の結果に忠実に切線を引いて表面過剰濃度を求め酸素の吸着等温線を作図すると, Langmuir 型ではなく, Fig. 10 のような S 字形の吸着等温線となることがわかる。

5. 結 言

1550°C に保持した SiO₂ 坩堝中の溶鉄を 1600°C あるいは 1635°C に急激に昇温したさいの平衡移行過程を追求することによつて, 溶鉄への SiO₂ 溶解反応を速度論的に研究した結果, つぎのような結論がえられた。

1) 平衡到達までの全過程が界面反応によつて律速される。反応の進行は, 吸着酸素を reactant として含む次式



によつて, きわめてよく説明することができた。

2) Si 脱酸反応の進行時, 少なくとも攪拌浴においては反応界面で local equilibrium は成立しない。

3) SiO₂-溶鉄界面における酸素の吸着等温線を推定した。

おわりに, 本研究を遂行するにあたり, ご鞭撻を賜わつた東北大学教授音谷登平博士に感謝いたします。

記 号

- C_O^I: 初酸素濃度 (wt%)
- C_O^E: 平衡酸素濃度 (wt%)
- F: 界面積 (cm²)
- V: 溶鉄体積 (cm³)
- C_O: 酸素濃度 (wt%)
- C_{Si}: Si 濃度 (wt%)
- k: 酸素の物質移行係数 (cm·sec⁻¹)
- k₁: SiO₂ 溶解反応の見かけの速度定数 (cm³·mol⁻¹·sec⁻¹)
- k₋₁: Si 脱酸反応の見かけの速度定数 (cm³·mol⁻¹·sec⁻¹)
- : 空いた吸着席
- k_{Si}: Si の吸着速度定数 (cm³·mol⁻¹·sec⁻¹)
- k_{Si'}: Si の脱離速度定数 (cm³·mol⁻¹·sec⁻¹)
- C_l: 空席濃度 (mol·cm⁻²)
- K_O: 酸素の吸着平衡定数 (mol·cm⁻²)
- L: 吸着席の全濃度 (mol·cm⁻²)
- k_O: 酸素の吸着速度定数 (cm³·mol⁻¹·sec⁻¹)
- k_{O'}: 酸素の脱離速度定数 (cm³·mol⁻¹·sec⁻¹)
- K_{Si}: Si の吸着平衡定数
- θ_O: 酸素の界面皮覆率
- E: 見かけの活性化エネルギー (kcal/mol)
- Q: 吸着エネルギー (kcal/mol)
- Z: 隣接の吸着席数
- ω: 相互作用エネルギー (kcal/mol)

文 献

- 1) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
- 2) W. D. KINGERY and M. HUMENIK: J. Phys. Chem., 57 (1953), p. 359
F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 3) 慶伊: 触媒反応速度論: 地人書館 (1967)
斯波, 慶伊, 尾崎: 触媒化学概論, 共立出版 (1968)
- 4) B. M. W. TRAPNELL: Chemisorption, Butterworths Scientific Pub. (1955)
- 5) O. A. HOUGEN and K. W. WATSON: Chemical Process Principles Part 3, Wiley and Chapman Inc. (1947)

-
- 6) 慶伊: 吸着 共立出版 (1965)
A. W. ADAMSON: Physical Chemistry of Surfaces,
Interscience Pub. (1967)
- 7) S. GLASTON, K. J. LAIDLER, and H. EYRING :
The Theory of Rate Process, Mc Graw-Hill
(1941)
あるいは 5)
- 8) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN : Trans.
AIME, 239(1967), p. 602
- 9) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN : Rev. Metall.,
58(1961), p. 517
- 10) F. J. WILKINS: Proc. Roy. Soc. London A, 164
(1938), p. 510
- 11) L. S. DARKEN: JISI, 208(1970) 1,
-