

論 文

UDC 669.046.5 : 541.127 : 546.262.3

浮遊帯域溶融法による鋼のCO反応の速度論的研究*

新明 正弘**・小西 信明***・丹羽 貴知蔵****

Kinetic Study of CO Reaction on Steel by Floating Zone Melting

Masahiro SHINMEI, Nobuaki KONISHI, and Kichizo NIWA

Synopsis:

Kinetic study of CO reaction during floating zone melting of steel was carried out with rimmed steel samples and Fe-C-O alloys. The reaction rate strongly depended on oxygen content but had no correlation to carbon concentration, and to oxygen-carbon concentration product. The reaction mechanism was discussed as a heterogeneous reaction at gas/liquid and at solid/liquid interfaces. Melting in an inert atmosphere such as in Ar promotes the reaction at liquid surface (gas/liquid interface), which plays an important role in decarburization of steel during floating zone melting. The influences of sample radius and zone traveling velocity are well explained with the oxygen diffusion control mechanism. The effective distribution coefficient of solute elements under the condition of "non-conservative freezing" was considered.

(Received Jan. 18, 1972)

1. 緒 言

浮遊帯域溶融法 (floating zone melting) は高純度金属の製造を目的として開発された技術で浮揚溶解法 (levitation melting) とならんで坩堝を使用せずに金属の溶解ができる点に特徴であり、しかも浮揚溶解法よりも多量の試料の溶解が可能である。この特徴を生かせば単に高純度金属の製造以外にも坩堝材からの汚染をさけた状態で溶融状態での金属や合金の反応性や物性測定の有効な手段となりうる。とくに固液相共存の状態を長時間安定に保持しながら溶解と凝固を進行させる点は金属や合金の凝固時の物質移動や化学反応の解析に関する基礎研究にひとつの場を与えるものと思われる。このような観点にもとづき、著者らは鋼の浮遊帯域溶融時の諸反応に関する物理化学的研究に着手してきたが本報告はCOガス発生反応の動力学的研究に応用したものである。

鋼の凝固時のCOガス発生反応は鋼塊の凝固時のリミングアクションとの関連において興味ある問題ではあるが本報告では浮遊帯溶融時の反応の解析に重点が置かれているので試料中の酸素濃度や溶融帯移動速度の条件においてかならずしもリミングアクション時の諸問題に対応していない点をあらかじめ断つておく。

2. 理 論

2.1 CO発生反応速度式

浮遊帯域溶融時に発生するCOガスの反応速度式を導出するためには溶融帯を移動させる過程で固相液相間に入り出す反応物質の濃度変化と実際にCO反応が進行する場所、さらにはその速度に関する知見が必要である。そこでつぎの4つの仮定を前提条件として議論を進めることにする。

(i) 溶融帯内部の溶質濃度は均一である。(ii) CO発生反応は不均一反応で気液相界面および固液相界面でのみ起こり、その速度は物質移動によつて支配される。(iii) 凝固の際固液相界面に排出される溶質は分配係数によつて決定される。(iv) 固相内拡散や固相内CO反応は液相中のそれらに比較して無視できる。

いま半径 R なる丸棒試料を考え固体試料中の酸素濃度を $[O^0(s)]$ 、溶融帯部の酸素濃度を $[O]$ とする。さらに酸素濃度が炭素濃度より小さいものとし、この条件下

* 昭和44年10月、昭和45年10月本会講演大会および昭和45年鉄鋼国際会議にて発表

昭和47年1月18日受付

** 北海道大学理学部 理博

*** 日本鋼管(株)京浜製鉄所

**** 北海道大学 理博

での CO 反応の物質移動は酸素の拡散によつて律速されているものと仮定すると CO 発生速度式は酸素濃度変化に注目することで導出できる。まず長さ l の溶融帯が f の速度で移動しているときあらたな固相の溶解と溶融帯の凝固による溶融帯内の酸素濃度の変化は、

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{f}{l} ([O^0(s)] - K_0^* [O]) \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ここに K_0^* は酸素の実効分配係数である。気液相界面で起こる CO 反応によつて減少する $[O]$ は (2) 式で

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{k}{R} ([O] - [O^*]) \dots\dots\dots (2)$$

表わせよう。ここで $[O^*]$ は気相と平衡する溶鉄表面の酸素濃度でいま考えているモデルでは CO 分圧が零とみなせるとき $[O]$ に対して無視でき、(2) 式は (2') 式となる。

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{k}{R} [O] \dots\dots\dots (2')$$

なお k は速度定数項で拡散律速の場合には $k \equiv 2D_0/\delta$ であるが CO 反応について異なつたモデルを用いる場合にはかならずしも定数でなくなるがこれについては考察の節で検討する。なお記号 D_0 は溶鉄中の酸素の拡散定数を、 δ は拡散層の厚さを意味する。

固液相界面における濃化層中での CO 反応の解析は気泡の生長を伴うため発生する気泡の数等一義的に決定できない要素がある。そこで固液相界面に排出される酸素原子 ($[O] - [O(s)]$) $f \rho / 1600$ mol のうち β の割合が CO 気泡となり他は溶鉄 bulk へ移動するものとする。ただし $0 \leq \beta \leq 1$ とし、 $[O]$ は固液相界面の液相側の酸素濃度、 ρ は固体鉄の密度である。これより固液相界面での CO 発生による溶融帯中の酸素濃度変化は、

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{f}{l} (1 - K_0^*) \frac{K_0^*}{K_0^*} \beta \cdot [O] \dots\dots\dots (3)$$

で与えられよう。ここに K_0^* は酸素の平衡分配係数である。ここで β を実験条件によつて定まる定数として取扱うが凝固速度、固液界面の形状(気泡の生長に関係する)溶鉄の流動、さらには CO 気泡の成長速度に関連する値である。

さて、(1)、(2') および (3) 式の合計が溶融帯部の酸素濃度変化となるのでこれを解いて、

$$[O] = \frac{[O^0(s)] f}{A} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{A}{f} \right) \exp\left(-\frac{A}{l} t\right) \right\} \dots (4)$$

を得る。ただし、

$$A \equiv kl/R + f K_0^* + \beta f (K_0^*/K_0^*) (1 - K_0^*)$$

である。(4) 式において時間 t の増大とともに $\exp(-At/l)$ は零となるのである時間の経過後は溶融帯内の

酸素濃度が (4') 式で示される定常値に達することがわかる。

$$[O]_{steady} = [O^0(s)] f / A \dots\dots\dots (4')$$

一方単位時間に発生する全 CO ガス量は気液相反応と固液相反応の和で与えられるので CO 発生量をモル数で表わした速度式として、

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = \frac{\pi R^2 \rho f [O^0(s)]}{1600 A} \left\{ \frac{kl}{R} + f \beta \left(\frac{K_0^*}{K_0^*} \right) (1 - K_0^*) \right\} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{A}{f} \right) \exp\left(-\frac{A}{l} t\right) \right\} \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。 $[O]$ が定常値に達すると (5) 式は (5') 式で表わされる。

$$\left. \frac{dn_{CO}}{dt} \right)_{steady} = \frac{\pi R^2 \rho f [O^0(s)]}{1600 A} \left\{ \frac{kl}{R} + f \beta \left(\frac{K_0^*}{K_0^*} \right) (1 - K_0^*) \right\} \dots (5')$$

後に示されるように β と K_0^* の値には相互依存性があるが β を既知のパラメータで置き換えることはできない。そこで極端条件として $\beta = 0$ (固液界面での CO 発生はない) の場合と $\beta = 1$ (固液界面に排出された酸素はすべて CO 気泡として系外へ出る) の場合について考えることにする。定常状態の場合についてのみ示すと $\beta = 0$ に対応して、

$$\left. \frac{dn_{CO}}{dt} \right)_{\beta=0} = \frac{\pi R^2 \rho f kl [O^0(s)]}{1600 (kl + Rf K_0^*)} \dots\dots\dots (6)$$

が、 $\beta = 1$ に対応して、

$$\left. \frac{dn_{CO}}{dt} \right)_{\beta=1} = \frac{\pi R^2 \rho f [O^0(s)]}{1600 (kl + Rf)} \{ kl + Rf (1 - K_0^*) \} \dots\dots\dots (7)$$

が得られ、いずれも既知のパラメータのみで構成される数式となる。すなわち試料中の酸素初濃度、 $[O^0(s)]$ 、と溶融帯の長さ l さえ知れば実験条件に応じて CO 発生速度が計算できる。

2.2 パラメータ値の採用

(6) 式および (7) 式の数値計算に必要なパラメータ値のうち k と K_0^* についてはこれまでの諸家の実験値を参考にした。鉄の帯状溶融の実験で固液相界面に生じる D_0/δ の値は $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ と報告されている¹⁾。気液相界面に考えられる D_0/δ は固液相界面のそれと多少異なるであろうがオーダーを知るうえで $k = 2 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ とした。 K_0^* の値は 0.02 から 0.15 と報告されている²⁾がここでは $K_0^* = 0.02$ とした。また K_0^* に関しては BURTON ら³⁾によつて与えられた関係式を用いて K_0^* から求めた。なお BURTON らによつて導かれた式はその導出過程で平滑な固液相界面を仮定しているため樹枝状品を生じるようなはやい凝固速度の条件下では成

立しないとされている。しかし森ら⁴⁾による鉄の一方凝固による研究では凝固速度が1.5~2 mm/min以下ではBURTONらの式の成立することが知られている。本実験における凝固速度は2 mm/min以下であるのでBURTONらの式を用いて K_0 を評価した際の誤差は無視できる。なおこれらパラメータ値の選び方によつて生じる計算結果への影響は本実験の対象範囲では実験値のバラツキに比べてとくに大きくはない。

3. 実 験

本実験は溶解凝固時に発生するCOガスを時間の関数として直接測定することを目的としている。使用した実験装置は従来浮遊帯域溶解に用いられたものと原理的に同じで高周波加熱(430 kC, 10 kVA)によるコイル固

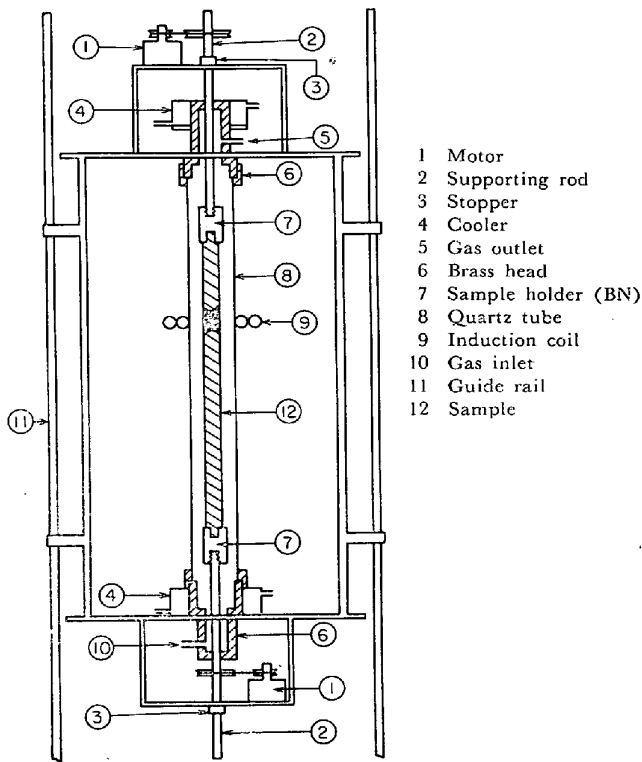


Fig. 1. Schematic sketch of experimental apparatus used for floating zone melting of steel.

Table 1. Chemical composition of rimmed steel and Fe-C-O alloy (wt %).

Sample		C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	nsol. Al	O
Rimmed steel	A	0.028	trace	0.27	0.005	0.003	0.003	0.004	0.019
	B	0.052	trace	0.327	0.013	0.008	0.004	0.002	0.018
Fe-C-O alloy	C	0.005	0.01	<0.03	<0.005	0.005	—	—	0.0065
	D	0.48	0.01	<0.03	<0.005	<0.005	—	—	0.0023
	E	0.33	0.01	<0.03	0.002	0.005	—	—	0.0025
	F	0.78	0.01	0.002	trace	0.005	—	—	0.0017

定, 試料装着台移動方式である。Fig. 1に試料装着部の略図を示したが, 試料は窒化ホウ素とステンレスの丸棒によるネジ込みで支持され, Oリングを用いて反応管部の気密性を保持するとともに加熱冷却時の伸縮に対処できるようにしてある。試料には溶融帯をはさんで上下ともに回転を与えることができるが, これは加熱の対称性を図り安定な溶融帯を得るとともに固液相界面に攪拌効果を与えるためである。なお本実験では10rpmの回転を試料下部のみに与えた。溶融帯の移動方向は溶解時の蒸着成分の影響を防ぐためキャリアガスを試料の下部から上部へと流しつつ上部から下部へとした。溶融帯の形状は図中にも示したが, 高周波の表面加熱効果と試料中の熱伝導の影響でメニスカス状になる。したがつて溶融帯部の体積や異相間の界面積の評価に必要な溶融帯の長さ l の直接測定は困難になるが溶融帯の形状に上下の対称性を仮定し溶解終了後の溶解された長さ l と試料移動距離から計算された値を用いた。なお本実験ではこの長さが7~8 mmであつた。溶融帯の移動速度は0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mm/minについて行なつた。溶解凝固時に発生するCOガスは高純度Arガス(市販の高純度Ar, 99.999%, を800°CのTi炉で脱酸後P₂O₅で乾燥)をキャリアとしてCuO炉(500°C)でCO₂ガスに変化させた後1/100N-NaOH溶液に吸収させ5~10 minごとに1/100N-H₂SO₄溶液で滴定決定した。なおキャリアガスの流量は特別な場合をのぞき70 ml/minとした。

供試料は普通リムド鋼および低硫リムド鋼リム層より切り出した丸棒および電解鉄と黒鉛より調整した鉄炭素酸素合金で6 mm φ~15 mm φ×200 mmの形状に加工したもので, それぞれの化学成分はTable 1に示されている。

4. 実 験 結 果

4.1 COガス発生の手動

Fig. 2にその例を示したように溶融帯移動速度一定の条件下では時間とCOガス発生量の関係は溶解の初期を除いて直線的になる。これは物質移動律速(吸着過程も

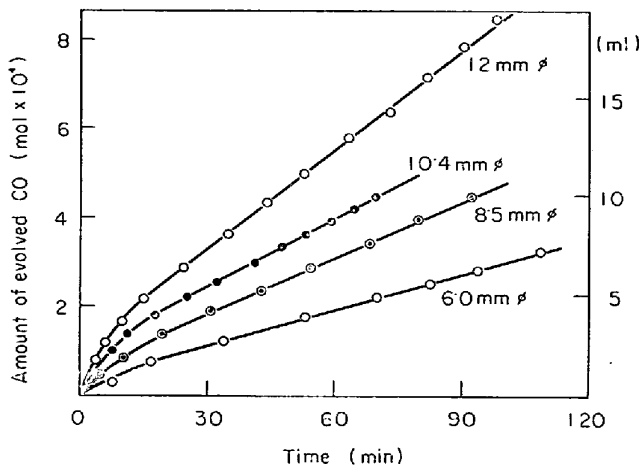


Fig. 2. CO evolution behavior during floating zone melting of steel versus melting time (sample B, zone traveling velocity is 0.5 mm/min).

含む) を仮定して導出した理論式(5)式の結果とよい対応を示している。すなわち溶解の初期では(5)式右辺の指数関数項の寄与があるが時間の経過とともに無視できるようになり熔融帯中の酸素濃度が定常値に達しCO発生速度も一定値に達する結果であると解釈できる。なお定常状態に到達する時間は試料径や熔融帯移動速度等の実験条件によつて異なるが Fig. 2 に示した条件の場合 10 min 程度と予想され実際とよい一致を示している。しかし実験精度から考えると短時間で終わる非定常状態の速度の測定より定常状態つまり直線部分の測定によりいつそうの信頼度があるので以下の議論においてはすべて直線の勾配, dn_{CO}/dt , を用いることにする。なお時間の増加とともに熔融帯部への溶質成分の濃化を生じ CO 発生速度への影響が考えられるが実際にはこの影響は認められなかつた。

4.2 キャリヤーガスの流速の影響

気相における物質移動の影響を調べる目的で Ar ガスの流量を変化させて測定したみかけの CO 発生速度を Fig. 3 に示した。本実験法ではキャリヤーガスの流量に上限があるため広い範囲にわたつて流量の影響を測定できなかつたが CO 発生速度は気相における物質移動によつて律速されていないと思われる。この結論はさらに CO 発生速度に対する酸素および炭素濃度の関係からも支持される(気液相界面における CO 反応の律速過程項参照)。なお実際に CO 発生反応が起こっている熔融帯近傍の気相の流れはキャリヤーガスの流速(10~80 cm/min)によつて支配される層流とは考えがたく、急激な温度勾配にもとづく乱流状態にあると考えられ、これが気相中における CO ガスの移動速度を大きくしている原因と思われる。

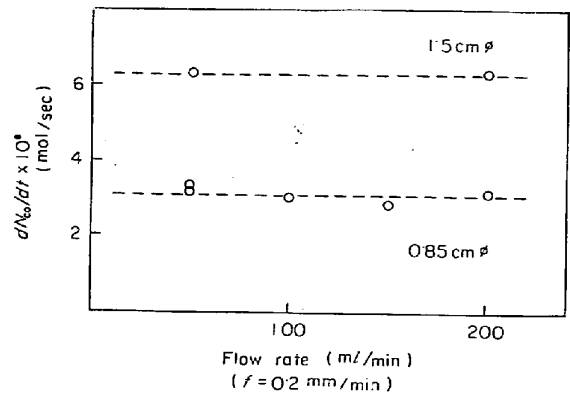


Fig. 3. Effect of carrier gas (Ar) flow rates on apparent CO evolution rate.

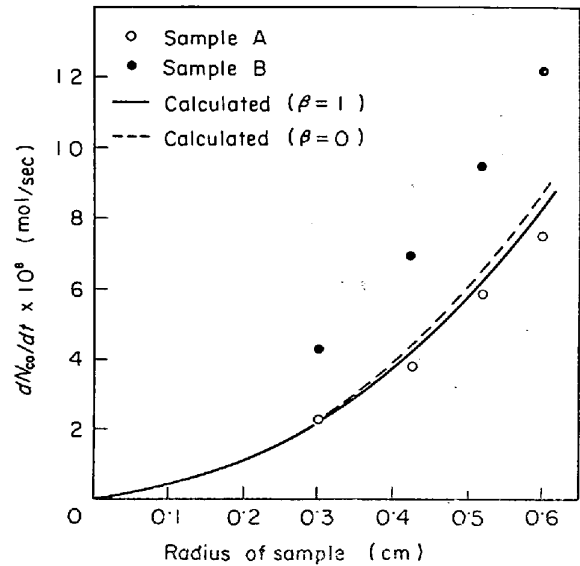


Fig. 4. Effect of sample radius to CO evolution rate of rimmed steel. (Zone traveling velocity is 0.5 mm/min. Dashed line and solid line are result of calculation by equations 6 and 7, respectively).

4.3 試料径の影響

熔融帯移動速度 0.5 mm/min のもとで熔融試料径を 6 mm φ から 12 mm φ まで変化させてこれに対する CO 発生速度を測定した結果が Fig. 4 である。ここでは理論式からの予測を実験的に検討するのが目的で、図中の実線および破線は(6)式および(7)式の計算結果で、破線は $\beta = 0$ (固液相界面では CO 気泡の発生はない) 下、実線は $\beta = 1$ (固液相界面に排出される酸素原子はすべて CO 気泡となつて気相へ移動する) に対応する。試料 A についての実験結果は理論式の計算結果によい一致を示しているが試料 B の場合にはこれより大きな値を与えている。理論式では酸素以外の溶質成分の影響については考慮していないので試料 A と B の CO 発生速度

の差は溶質成分の差によるものと考えられたが溶解後の試料についての化学分析を行ない Mass Balance を検討した結果 B 試料の場合にはキャリアガスから酸素の供給があつたためと結論された。Fig. 5 に溶解後の試料 A, B について行なつた化学分析の結果の例を溶解試料の位置 (溶解全長に対する割合) に対して示す。Fig. 4

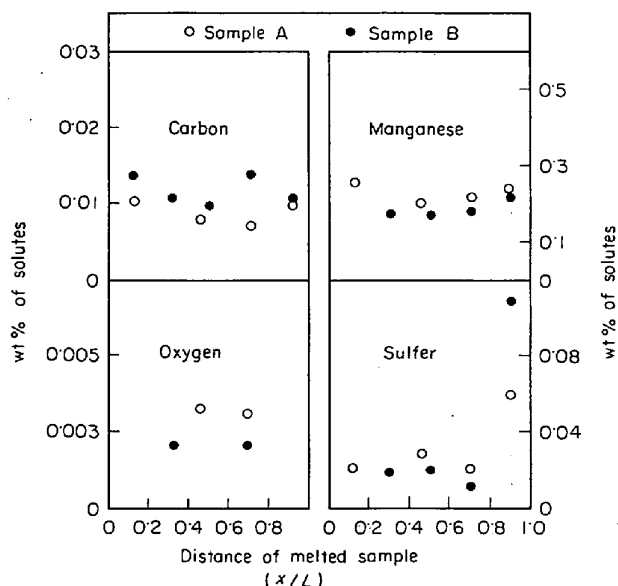


Fig. 5. Results of chemical analysis of zone melted rimmed steels of A and B: a check of mass balance of carbon and oxygen to direct measurement of evolved CO. ($f=0.5$ mm/min, $R=6$ mm).

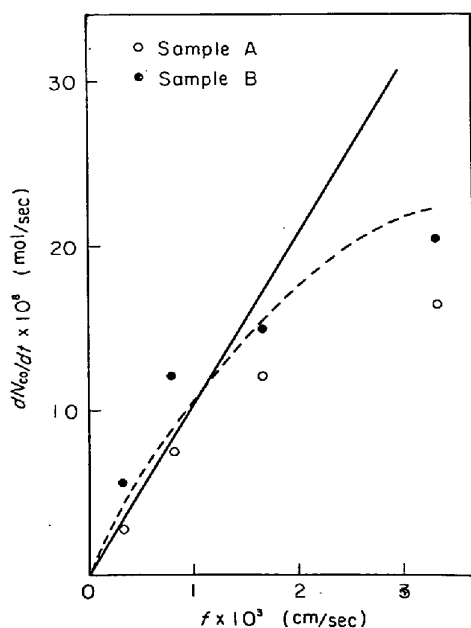


Fig. 6. Effect of zone traveling velocity to CO evolution rate: sample radius is 6 mm, dashed and solid lines are calculated values from Eqs. 6 and 7.

と Fig. 5 との比較から発生した CO ガスと炭素量の Mass Balance は試料 A, B 共によく一致するが酸素量に関しては試料 A のみが一致し試料 B の場合には含有酸素量相当以上の CO が発生していることがわかる。B 試料の溶解実験に際し市販の溶接用 Ar を 450°C の Cu 炉と P_2O_5 粉末で脱酸脱水して用いたが精製が不十分であつたらしく、かりに Ar の純度が 99.95% 程度であつたとすると実験結果の差異は説明できる。なお一部の B 試料以外の測定においてはこの点に留意し高純度 Ar (99.999%) を 850°C の Ti 炉と P_2O_5 粉末で精製して使用した。

4.4 溶融帯移動速度の影響

12 mm ϕ の試料について溶融帯移動速度を 0.2 mm/min から 2 mm/min まで変化させて測定した CO 発生速度を Fig. 6 に示した。図中の破線および実線は (6) 式および (7) 式にもとづく計算結果でそれぞれ $\beta = 0$ と $\beta = 1$ に対応する。

4.5 溶質濃度の影響

CO 反応に対する溶質成分の影響を調べるうえでまず基本になる酸素および炭素濃度に関する測定を溶融帯移動速度 1 mm/min の条件のもとに電解鉄と黒鉛で調製した合金を用いて行なつた。酸素濃度ほぼ一定 ($17\sim 25$ ppm) の条件で炭素濃度を $0.005\sim 0.78$ wt% まで変化させて測定した結果を Fig. 7 に示す。炭素含有量の増加とともに溶解酸素量に限度がある関係でこれ以上の高酸素濃度下で炭素濃度を変化させることはできなかったが少なくともこの程度の酸素濃度の場合には CO 発生速度は炭素濃度に依存していないことがわかる。

炭素濃度に制限をつけずに酸素濃度を $17\sim 190$ ppm まで変化させた場合の結果を酸素濃度に対して示したのが Fig. 8 である。実線および破線は (6) 式および (7) 式にもとづく計算結果で、黒丸はリムド鋼リム層の試料についての値である。同じ結果を酸素濃度と炭素濃度の積に対して示すと Fig. 9 のようになり、原点を通る直線

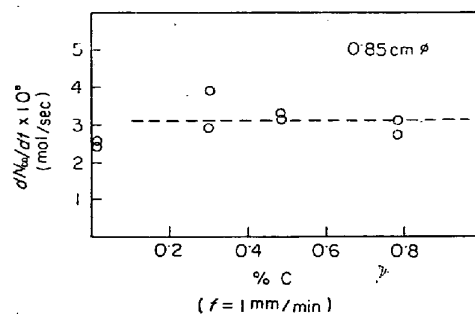


Fig. 7. Influence of carbon concentration to CO evolution rate of Fe-C-O alloys.

に対する相関性は Fig. 8 の場合より悪くなる. なお Fig. 9 の表示ではリムド鋼試料の CO 発生速度は同じ条件の鉄炭素酸素合金に比較して大きな値を示すが Fig. 8 の表示でリムド鋼試料の CO 発生速度が鉄炭素酸素合金および理論式にもとづく計算結果より小さな値を示

す. このことは原点を通る直線に対する相関性とともな CO 発生速度が酸素濃度のみに依存し酸素濃度と炭素濃度との積には依存していない理由によるものと解釈される. なぜならリムド鋼試料においてはマンガン含有量が高いため CO 反応に寄与しうる酸素量は同じ酸素濃度の鉄炭素酸素合金のそれより小さくなるものと予測されるからである. 事実試料溶解後の石英管内壁の付着物の X 線回折では MnO の存在が確認された.

5. 考 察

5.1 気液相界面反応と固液相界面反応

理論の節ですでに取り扱ったように本実験条件下での CO 反応は 気液相界面と 固液相界面で 進行しその割合は試料径および溶融帯移動速度によつて変化するものと考えられる. 固液相界面反応と気液相界面反応の寄与の割合は (5') 式中の β によつて評価できるがここでは極端条件としての $\beta = 0$ と $\beta = 1$ の計算結果と実測値の比較について検討してみる. Fig. 4 からわかるように溶融帯の長さが 7 mm 程度の場合は試料径を 12 mm ϕ 程度まで変化させただけでは $\beta = 0$ と $\beta = 1$ の計算結果がほぼ一致してしまい固液相界面反応についての情報は得られない. 同様のことは溶融帯移動速度の効果についても移動速度の小さい場合に現われる (Fig. 6 参照). これらは本実験が Ar 気流中で行なわれ, 気相中の CO 分圧が無視できる条件下にあるため気液相界面反応が促進される結果と考えられるがかならずしも固液相界面反応の寄与が無視できるほど小さいわけではない. Fig. 10, 11 は Fig. 4, 6 に与えられた結果について固液相界面反応が最大に寄与したと仮定した場合 ($\beta = 1$) の気液相界面反応と固液相界面反応の割合を計算した結

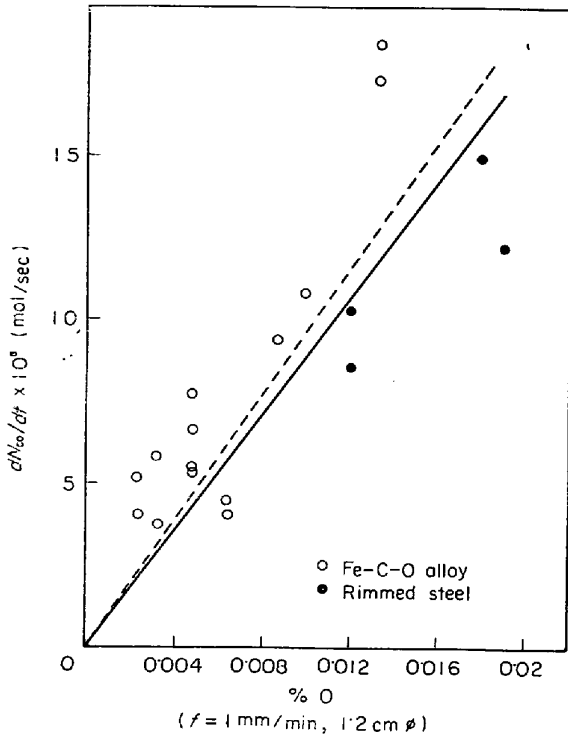


Fig. 8. Influence of oxygen content to CO evolution rate of various samples. ($f=2$ mm/min., $R=6$ mm)

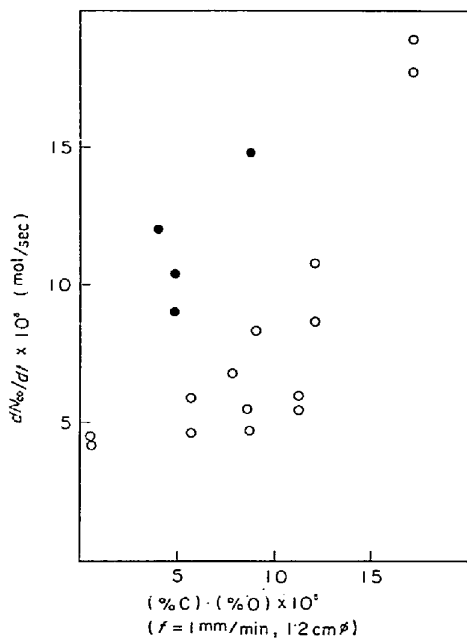


Fig. 9. Plot of same data of Fig. 8 versus [C][O].

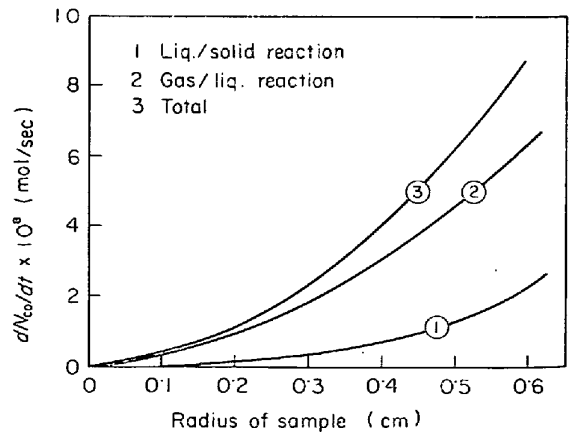


Fig. 10. Effect of sample radius to CO evolution rate at gas/liquid and at liquid/solid interfaces (Calculated results by equation 5', $f=2$ mm/min).

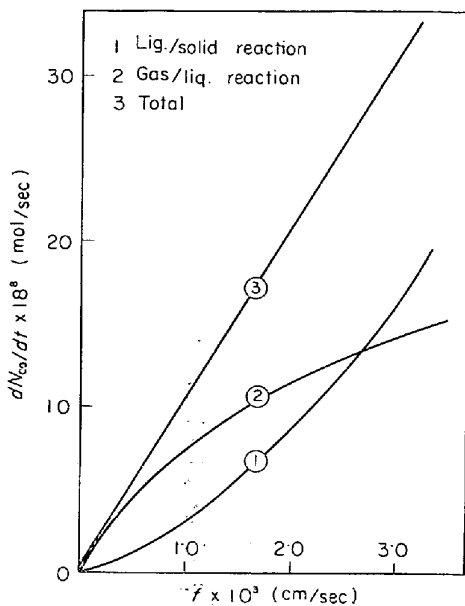


Fig. 11. Effect of zone traveling velocity to CO evolution rate at gas/liquid and at liquid/solid interfaces (Calculated results by equation 5, $R=6$ mm).

果でこれより固液相界面反応の寄与しうる可能性が理解できる。なお OLIVER⁹⁾ によつて開発された Levitation zone melting の方法を使用すると、より太い試料径の溶解が可能となり、また種々の CO 分圧下での測定は β に関する実験的情報を与えるであろう。

Fig. 6 において溶融帯移動速度が 1 mm/min 以上になると $\beta = 0$ と $\beta = 1$ の区別は可能となり実験結果は $\beta = 0$ として取扱うべきこと、つまり気液相界面反応のみで CO 反応は進行することがわかる。なお Fig. 6 において溶融帯移動速度が大きくなると実験値は計算値より小さくなる。これはリムド鋼試料においては固液界面の濃化層中で MnO 反応が起き溶融帯 bulk 中へ移動する酸素量が減少する結果と解釈できる。しかし系全体の化学ポテンシャルは $MnO(s) + C \rightarrow Mn + CO(g)$ 反応を進行させるので遅い溶融帯移動速度のもとではこのような効果が現われないものと思われる。

5.2 気液相界面における CO 反応の律速過程

すでに明らかなように本実験条件下の CO 反応は気液相界面反応が大きく寄与し溶融帯移動速度を大きくするとほとんど気液相界面反応のみとなる。したがつてこのような条件下での CO 反応の機構に関する検討はこれまでに諸家によつて研究されてきた坩堝使用や浮揚溶解による結果との関連においても興味がある。すでに述べたように本実験条件下での CO 発生速度は酸素濃度に正比例し、酸素濃度と炭素濃度との積、および炭素濃度に依存していない。この結果を用いて気液相界面における

$C + O \rightarrow CO(g)$ 反応の律速過程に関する検討を行なつてみる。

不均一反応を前提とすると気液相界面における CO 反応は①反応物質である C, O の気液相界面への移動、② 反応物質の気液相界面への吸着、③ 気液相界面での $CO(ads)$ 生成反応、④ $CO(ads)$ の気相への脱離、の各過程を経て進行すると考えられる。反応生成物である $CO(ads)$ の気相への脱離過程は $CO(ads)$ からそれに隣接する気体状態の $CO^i(g)$ になる狭い意味での脱離過程と $CO^i(g)$ が気相 bulk へ移動する気相中の物質移動の過程に分けられよう。気相中の物質移動が律速の場合の CO 発生速度は、

$$\frac{d[CO(g)]}{dt} \propto \frac{D_{CO}}{\Delta l} (p_{CO}^i - p_{CO}) \dots\dots\dots (8)$$

と表わせよう。ここで D_{CO} は $CO(g)$ のみかけの拡散係数、 Δl は気相における物質移動境膜のみかけの厚さである。この場合 p_{CO}^i と溶鉄中の炭素および酸素との間に化学平衡が成立し、かつ実験条件から $p_{CO}^i \gg p_{CO} \approx 0$ とみなすことができるので(8)式は(8')式のように表わせる。

$$\frac{d[CO(g)]}{dt} \propto \frac{D_{CO}}{\Delta l} K_{CO} [C][O] \dots\dots\dots (8')$$

ただし $K_{CO} = p_{CO}^i / [C][O]$ である。これより CO 発生速度は溶鉄中の酸素と炭素の濃度積に比例することになり実験結果と矛盾する。 Δl はキャリヤガスの流速によつても変化すると考えられるのでこの点においても気相中の物質移動が律速とは考えられない。

狭い意味での $CO(ads)$ の脱離過程および気液相界面における化学反応は付録の (A-1') から (A-5) 式に示されるようにその速度は酸素と炭素との濃度積に比例するか、あるいはこれよりさらに酸素濃度依存性の小さなものとなり実験結果を説明することはできない。したがつて反応の律速段階は酸素の気液界面への吸着過程か拡散過程に存在することになる。

気液相界面への酸素の吸着が律速の場合の反応式は、
 $O(O) + V \rightleftharpoons O(ads) \dots\dots\dots (9)$

と表わされるのでその速度は(10)式で与えられよう。なお V は気液相界面における酸素の吸着点を、 $O(O)$ は気液相界面に隣接する溶鉄中の酸素を表わすが吸着速度に比較して拡散速度が大きいときには O に等しい。

$$d[CO(g)]/dt = \text{const}[V][O] \dots\dots\dots (10)$$

付録の (A-6) 式に示されるようにこの場合の [V] は溶質が炭素と酸素であるかぎり定数となるので(10)式は溶質濃度に関する実験結果を満足する。酸素の拡散過程を律速と仮定するとすでに取り扱つたように酸素濃度の依

存性がよく説明できるばかりではなく速度の絶対値の評価においても実験結果をよく説明する。吸着速度の絶対値の評価は吸着状態の状態関数に関する知見が不十分なため困難である。しかしこれまでの諸家による $C + O \rightarrow CO(g)$ 反応の活性化エネルギーを吸着の活性化エネルギーとみなすと絶対反応速度論により、

$$v_{C(ads)} = [V][O] (kT/h) \exp(-\Delta E^*/RT) \dots (11)$$

で評価できよう。いま $[V]$ に鉄原子濃度を仮定し、 ΔE^* に 28 kcal/mol⁶⁾ を仮定すると 1550°C において、

$$v_{O(ads)} \approx 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

を得る。一方実験的に得られる CO 発生速度は $3.5 \sim 20 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であるから酸素の吸着律速が実現しているとは考えがたく酸素の拡散過程律速と結論するのが妥当と思われる。

松野ら⁷⁾ は溶鋼の凝固過程のリミングアクションの強さに対する硫黄濃度の影響を説明するために $C + O \rightarrow CO(g)$ 反応の律速段階を酸素の反応界面への吸着にあるとしている。松野らの取り扱いにおける CO 発生速度と酸素濃度との関係は著者らの場合と本質的に同等で ($p_{CO} \approx 0$ と $p_{CO} \approx 1 \text{ atm}$ の違いを除いて) あるので吸着過程を含んだ拡散過程律速と考えると、また単に拡散過程律速と考えると硫黄濃度の影響を説明できれば支障はない。

酸素の拡散を律速と考える場合の硫黄や酸素のような界面活性成分の影響に関する説明には伊藤ら¹¹⁾ によつて提案された有効拡散界面積の減少説と化学工学の分野で知られている界面攪乱現象⁸⁾ による物質移動係数変化説

が考えられる。吸着過程を含めた拡散過程律速とは有効拡散界面積減少説に対応すると考えられるが、このモデルでは界面活性成分によつて被覆された場所に対しては bulk との間に溶質の濃度勾配が消失することにより、マクロな意味での界面被覆と異なつて濃度勾配にもとづく拡散の挙動が難解になる。また Table 2 に溶鉄の関与する反応速度に対する界面活性成分の影響に関する最近の研究結果から得られる硫黄および酸素の吸着平衡定数をまとめてみたが本来反応のいかんにかかわらず一定となるべき吸着平衡定数に測定者による差異が相当大きく現われている。このことは界面活性成分の反応速度に対する影響が単純に界面反応点の被覆や被毒作用として扱えないことによる結果とも考えられる。したがつて界面活性成分の影響に関しては有効拡散界面積減少説よりも界面攪乱による物質移動係数変化説の可能性について検討する必要があると考えられる。

5.3 溶質の分配係数と β

(3)式で定義された β と固液相における溶質の分配係数との関係について若干の考察を行なつてみる。固液相界面に排出される溶質成分 (この場合は酸素) のうち β の割合が CO ガスとなりほかの $(1 - \beta)$ 割が固液相界面の濃化層から溶鉄 bulk に移動すると考えているので固液界面に生成される CO の速度は、

$$\left. \frac{dn_{CO}}{dt} \right)_{s-l} = \frac{\pi R^2 f D_0}{1600} ([O^i] - [O(s)]) \cdot \beta \dots (12)$$

で与えられる。一方濃化層から溶鉄 bulk への溶質移動が拡散支配であるとし、その方向も溶融帯移動方向の一

Table 2. Adsorption coefficient of sulfur and oxygen in molten iron has been reported (Calculated from, or used for, kinetics of reaction on molten iron).

Authors	Investigated reaction for the effect of sulfur and oxygen	Temp. °K	K_O	K_S
PEHLKE and ELLIOTT (9)	Nitrogen absorption into molten iron	1606	~60*	~35*
ITO and MORI (11)	"Nitrogen absorption into molten iron" by CHŌ and INOUE (10)	1600	309	107
MATSUNO, OKANO, and OHI (7)	Rimming action of 500 tons ingots	1550	55**	190**
BAN-YA, SHINOHARA, TAZAKI, and FUWA (12)	Nitrogen removal from liquid iron	1600	28.4	5.34
TSUCHIDA, TOKUDA, and OHTANI (13)	CO absorption into molten iron	1570~1670	—	0.26~0.54*
HORIGOME, SINMYO, and TAKAMI (14)	Decarburization of molten iron by O_2 or CO_2 (Levitation melting)	1630~1700	—	7.22

* Estimated values by present authors based on their experimental work.

** Calculated value from Halden and Kingery's work (15).

次元としての取り扱いが可能な場合物質収支に関する方程式

$$D_x \frac{d^2[X]}{dx^2} + f \frac{d[X]}{dx} = 0 \dots\dots\dots (13)$$

を境界条件,

$$D_x (d[X]/dx)_{x=0} = -f([X^1] - [X(s)])(1-\beta),$$

at $x=0$

$$[X] = [X], \text{ at } x \geq \delta$$

を用いて解いて,

$$K_x^* = \frac{K_x^*}{1 + (1 - K_x^*)(1 - \beta) \{ \exp(-f\delta/D_x) - 1 \}} \dots\dots\dots (14)$$

を得る。ただし固液界面の単分子層における分配には平衡が成り立つとして $[X(s)]/[X^1] = K_x^*$ を用いている。実効分配係数 K_x^* は $\beta = 1$ のときには平衡分配係数 K_x^* に等しく、 $\beta = 0$ のときには $K_x^* = X_x^* / \{ K_x^* + (1 - K_x^*) \exp(-f\delta/D_x) \}$ 、となり溶質成分が保存される場合について導出された BURTON の式になる。ここで β の意味を拡張してデンドライト樹枝間などにトラップされる溶質成分まで含めると(14)式の適用性はさらに広くなり実験結果の整理のうえで有用となろう。ただし現状では β を理論的に予測することはできないので K_x^* も実験的に決定しなければならない。

ところで固液相界面におけるCO反応を同界面における濃度勾配を driving force とする酸素の拡散支配によって進行するものと仮定するとその速度は(15)式で与えられよう。

$$\left. \frac{dn_{CO}}{dt} \right)_{s-l} = -\frac{\alpha S_g D_0 \rho}{1600} \left(\frac{d[O]}{dx} \right)_{x=0} \dots\dots\dots (15)$$

ただし S_g は固液界面に存在するCO気泡の表面積、 α は最大値を1とする定数で αS_g で拡散に関する有効界面積を表わし、 $(d[O]/dx)_{x=0}$ は固液相界面における液相側の濃化層中の酸素の濃度勾配を表わすものとする。なお $(d[O]/dx)_{x=0}$ は物質収支の境界条件から

$$\left. \frac{d[O]}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{f}{D_0} ([O^1] - [O(s)]) \dots\dots\dots (16)$$

と与えられるので(15)式に代入して

$$\left. \frac{dn_{CO}}{dt} \right)_{s-l} = \frac{\alpha S_g \rho f}{1600} ([O^1] - [O(s)]) \dots\dots\dots (17)$$

を得る。(12)式と(15)式の比較から β に関して

$$\beta = \alpha S_g / \pi R^2 \dots\dots\dots (18)$$

を得る。つまり β は凝固界面積に対するCO気泡の面積の比で表わされ、たとえば結晶粒界濃度などから推定できる可能性がある。

6. 結 言

Ar 気流中で鋼の浮遊帯域溶融実験を行ないその際放

出されるCOガスを直接測定し、CO反応に関する動力学的解析を行ない以下の結論を得た。

(1) 溶解時のCO発生量と時間との関係は溶解の初期を除き一定となる。これは溶融帯中に入出入りする反応物質に定常状態が実現する結果である。なおCO反応に直接関係しない溶質成分の濃縮による影響は本実験では認められなかった。

(2) CO発生速度はキャリアーガス(Ar)の流量に依存しなかった。これより気相中の物質移動はCO反応を律速していないものと推定された。なお、この推定はCO発生速度に対する炭素および酸素濃度の関係からも支持される。

(3) CO発生速度は鋼中の酸素濃度によって支配され、炭素濃度と炭素酸素濃度の積に対する相関性はなかった。

(4) 浮遊帯域溶融時のCO反応を気液相界面反応(溶鋼表面反応)と固液相界面反応(固液相界面における濃化層反応)とに分け反応界面への吸着過程を含めた酸素の物質移動律速を仮定して速度式を導出した(本文中(5)~(7)式)。

(5) 上記速度式と実験結果との対応は試料径との関係、溶融帯移動速度との関係、および酸素含有量との関係においてよい一致を示した。

(6) Ar気流中での溶解のごとく気相中のCO分圧がきわめて小さい条件下でのCO反応には気液界面反応が大きく寄与するが本実験条件の場合では溶融帯移動速度が1mm/min以上では事実上気液界面反応のみが進行すると考えられる。

(7) 気液相界面におけるCO反応に関し炭素および酸素濃度依存性の面から律速過程を検討した結果、気液相界面への酸素原子の拡散が律速であると結論された。

(8) 溶鋼と気体との反応速度に対する界面活性成分の影響に関するこれまでの研究結果を整理すると個々の研究結果はそれぞれよく説明されていても統一的観点からはなお問題点があり今後の研究が望まれる。

(9) 溶質非保存系における固液相界面での溶質成分の分配係数に関する関係式を求めた(本文中14式)。

文 献

- 1) たとえば A. W. FISCHER, H. SPITZER, and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 365
- 2) 北海道地区製鋼研究会, 学振報告19委, (凝固) 8012 (昭和40年, 12月)
- 3) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 4) 森, 水上, 下田: 学振報告19委 8929 (凝固) 昭

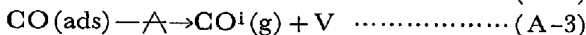
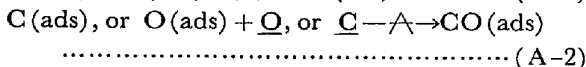
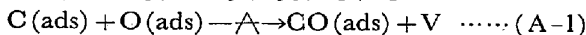
和 44 年 5 月

- 5) B. F. OLIVER: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 960
- 6) P. VALLET: Proc. of the confr. "The Physical Chemistry of Iron and Steelmaking" at Endicott House, Dedham Massachusetts (1956), MIT & John-Wiley (1958), p. 109, L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill (1953). p. 473
- 7) J. MATSUNO, S. OKANO, and H. OOI: Proc. Intr. Conf. Science and Technology Iron and Steel (Japan), (1970), p. 408
- 8) 藤縄勝彦: 冶金反応系における界面現象, 日本金属学会第II分科会シンポジウム予稿 (1972年1月28日)
- 9) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 845
- 10) 長, 井上: 鉄と鋼, 55 (1968), p. 19
- 11) 伊藤, 盛: 鉄と鋼, 55 (1969), S 69
- 12) S. BAN-YA, T. SHINOHARA, H. TOZAKI, and T. FUWA: Proc. Intr. Conf. Science and Technology Iron and Steel (Tokyo, Japan), (1970), p. 538
- 13) 植田, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 57 (1971), S2
- 14) 堀籠, 新名, 高見: 鉄と鋼, 57 (1971), S57
- 15) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557

付 録

CO の生成反応と脱離過程の速度式

気液相界面における CO 生成の化学反応には反応物質である C と O とが共に界面に吸着された状態で反応が進行する 2 座吸着型の反応と C もしくは O のいずれか一方が吸着されるとよい 1 座吸着型の反応が考えられる。また気相中の物質移動を含まない CO(ads) の脱離過程を化学反応の一種とみなすとそれぞれが律速段階となる場合の反応式は次のように表わされる。



ここで (ads), O(ads), CO(ads) は界面に吸着している炭素, 酸素, 一酸化炭素で, V はそれぞれが吸着しうる空いている吸着点, COⁱ(g) は気液界面に隣接する一酸化炭素ガスである。気相中の CO 分圧が溶鉄と平衡な CO 分圧に比較して無視できるほど小さい条件では律速過程の逆反応は無視できる。さらに律速過程以外の反応はすべて化学平衡の状態にあると考えるとそれぞれの反応速度式は以下のように与えられよう。

$$\frac{d[CO(g)]}{dt} \Bigg|_{A-1} = \overset{\rightarrow}{k_1} [C(ads)] [O(ads)] - \overset{\leftarrow}{k_1} [CO(ads)] [V] \approx k_1' [V]^2 [C] [O] \quad \dots\dots (A-1')$$

$$\frac{d[CO(g)]}{dt} \Bigg|_{A-2} = \overset{\rightarrow}{k_2} [C(ads)] [O] - \overset{\leftarrow}{k_2} [CO(ads)] [V] \approx k_2' [V] [C] [O], \text{ or } = k_2'' [V] [C] [O] \quad \dots\dots (A-2')$$

$$\frac{d[CO(g)]}{dt} \Bigg|_{A-3} = \overset{\rightarrow}{k_3} [CO(ads)] - \overset{\leftarrow}{k_3} p_{CO}^i [V] \approx k_3' [V] [C] [O] \quad \dots\dots (A-3')$$

ただし k₁ は反応の速度定数である [V] の評価については森ら* の取扱いに従うと, 本実験のように K_{CO} [C] [O] ≫ p_{CO} ≃ 0 でかつ K_C [C] ≪ 1 の条件下では (A-1') 式ならびに (A-2') 式に対して

$$[V] = [V(\tau)] / (1 + K_0 [O]) \quad \dots\dots (A-4)$$

が成立しよう。ただし [V(τ)] は界面における全吸着点濃度, K_C, および K_O は炭素および酸素の吸着平衡定数, K_{CO} は $\underline{C} + \underline{O} \rightleftharpoons CO(g)$ 反応の平衡定数である。

(A-3') 式が適用される場合の [V] は CO(ads) の濃度も考慮して

$$[V] = [V(\tau)] / (1 + K_0 [O] + K'_{CO} [C] [O]) \quad \dots\dots (A-5)$$

と表わされよう。ただし K'_{CO} は (A-1), もしくは (A-2) の反応の平衡定数を含んだ値である。

酸素の拡散吸着過程が律速の場合 (本文中の取扱) には K_{CO} [C] [O] ≫ p_{CO} ≃ 0 の条件から,

$$[V] \approx [V(\tau)] = \text{constant} \quad \dots\dots (A-6)$$

と書ける。

討 論

【質問】 新日本製鉄工作本部 樋口允宏
CO ガス発生に及ぼす S の影響について

【回答】

溶鋼の表面張力の低下により固液相界面ならびに溶鋼中に存在する CO 気泡は微細化される。それが結果的に CO 反応に関与する反応界面積を増加させる可能性があると考えられる。

【質問】

それならばこの結果は逆。
すなわち S が多いほど CO 発生速度大きくなる。

【回答】

逆の要因として溶鋼中の S は CO 反応を阻害する働きも持っているので上記の要因とこの要因のかね合いで事実の CO 反応は支配されるものと考えられる**。

【質問】 名大工学部 下田輝久

- 1. β をどのように決められたか?
- 2. 試料と, 反応系の容積の比はどれほどにしておられるか?

【回答】

- 1. 論文中でも述べたが, 目下のところ実験的に決定(実験結果を最もよく説明できるように fit させる) する以外に方法はない。
- 2. 使用した石英管の内径は 18 mm φ から 25 mm φ である。最もよく使用した条件は石英の内径が 20 mm φ で試料径が 12 mm φ である。

【質問】 川鉄千葉 上田典弘

試料 A, B において CO ガス発生速度に差があるのは主として S の影響と考えておられるのか, または Mn の影響と考えておられるのか?

【回答】

今回の実験結果のみでは結論は出せない (本文参照)。

* K. MORI and K. SUZUKI: Trans. ISI, 10(1970), p. 232
* 著者注: この質問は講演中に示したスライドの誤りによつて生じたものである。著者らの実験結果では S の大きくなるほど CO 反応は大きい。ただしこれが S の影響とは断定できない。