

Table 1. Chemical composition of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	V	Al	Co	N	O*
0.001	0.004	<0.001	0.001	0.004	0.007	<0.001	<0.001	<0.005	<0.001	0.002	0.006	0.0018	0.0143

* Values obtained by the authors. The others were given in the analyses of the specimen used.

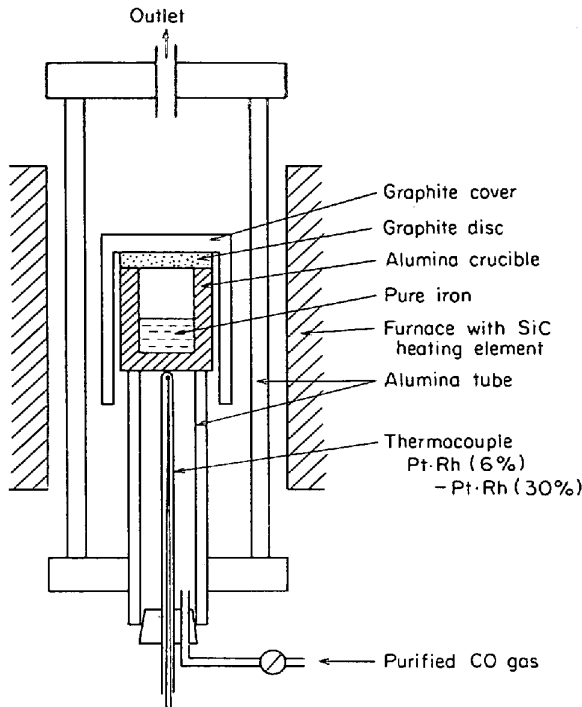


Fig. 1. Schematic cross section of the apparatus.

で 0/5 番まで研磨し、溶鉄に対する面を鏡面仕上げした。

炉内雰囲気である CO ガスは市販のボンベを用い、水分、炭酸ガスを除去したのち、炉内に導入した。

つぎに実験手順を略記する。試料約 7.2 g を円柱状に切削して精秤したのちるつぼに入れ、るつぼの上にグラファイトディスクをのせ、さらにグラファイトの外蓋で全体を覆ったものをアルミナ管で支持し、反応管下部にセットする。反応管内を洗浄—酸化炭素ガスで置換したのち数 cc/min の流量で流しながら昇温し、所定の温度に到達したとき、この支持管を押し上げ試料を炉の中心部にセットする。試料が実験温度になった時刻をもって実験開始時刻とする。その温度で一定時間保持したのち、電源を切り窒素ガスを流して (3 l/min) 冷却する (試料温度が 1000°C に到達するまで約 30 min を要する)。実験温度は 1550°C, 1600°C, 1660°C, 実験時間は 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, またるつぼの高さを調節してガス相厚さを 0.3 cm から 2.7 cm まで変えた。実験後の試料は精密カッティンググラインダーで薄片とし、炭素分析用供試料とした。炭素分析は学振制

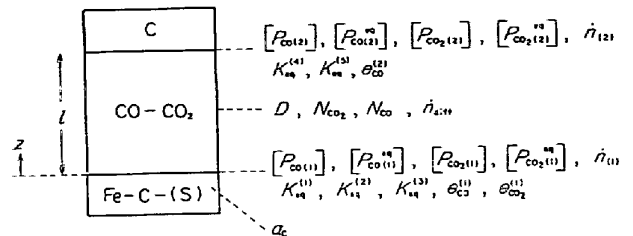


Fig. 2. Schematic demonstration of the system.

定の容量法で行なつた。同時にグラファイトディスクの重量減から、溶鉄への吸収炭素量を推定し、分析値のチェックに利用した。

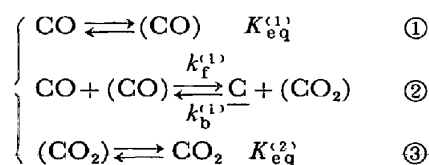
3. 混合律速モデルによる解析

本実験では溶鉄の吸炭をつぎの 3 つの段階、すなわち (I) 溶鉄表面での炭素吸収反応 (overall で $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$), (II) 溶鉄表面で発生した CO_2 ガスの溶鉄表面からグラファイト表面への拡散, (III) グラファイト表面における CO 生成反応 (overall で $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$) の混合律速として解析した。ここで溶鉄中の炭素の拡散は考慮しなかつたが、この点については後に検討する。用語の説明を Fig. 2 に略記する。

以下に各段階の速度を考慮して overall の速度式を導出してみる。

(I) 溶鉄表面での炭素吸収反応

つぎの 3 つの素過程に分けて考えた。



overall で



ここで反応①および③で吸着平衡を仮定すると、溶鉄表面での炭素の移動速度は反応②の正逆方向の移動速度の差になる。すなわち、

$$\dot{n}_0 = A \{ k_f^{(1)} [P_{CO_2}] \theta_{CO}^{(1)} - k_b^{(1)} a_c \theta_{CO_2}^{(1)} \}$$

ここで、(i) 反応①および②が平衡にある、(ii) $1 \gg \theta_{CO}^{(1)}$, $1 \gg \theta_{CO_2}^{(1)}$ を仮定し、(iii) 全圧が 1 気圧、すなわち

$$[P_{CO_2}] + [P_{CO_2}] = [P_{CO_2}^{eq}] + [P_{CO_2}^{eq}] = 1,$$

(iv) $k_b^{(1)} / K_{eq}^{(2)} = k_f^{(1)} K_{eq}^{(1)} / K_{eq}^{(3)}$ の関係を使用すれば、

(v) $(K_{eq}^{(3)}/c_c) \ll 1$ の条件下では(1)式が成立する。

$$\dot{n}_{\text{CO}} = \frac{Ak_f^{(1)}K_{eq}^{(1)}a_c}{K_{eq}^{(3)}}([P_{CO_2(1)}] - [P_{CO(1)}]) \dots (1)$$

(II) CO₂ ガスの CO-CO₂ 混合ガス中の拡散

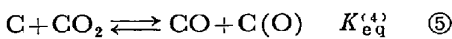
CO のフラックスは CO₂ の逆方向のフラックスの 2 倍であることを考慮し、 $1 \gg [P_{CO_2}]$ の近似を用いると

$$\dot{n}_{\text{diff}} = \frac{AD}{RTl}([P_{CO_2(1)}] - [P_{CO_2(2)}]) \dots (2)$$

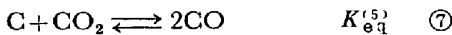
ここで、対流がないことを前提としている。

(III) グラファイト表面での CO 生成反応

諸家²⁾の研究を参考にして次の 2 つの素過程に分けて考えた。



overall で



反応⑤は平衡にあるとすると、グラファイト表面での炭素の移動速度は反応⑥の正方向と逆方向の速度の差になるから

$$\dot{n}_{\text{CO}} = A(k_f^{(2)}\theta_0^{(2)} - k_b^{(2)}[P_{CO_2}](1 - \theta_0^{(2)}))$$

ここで、(i) 反応⑥が平衡にある、(ii) $1 \gg \theta_0^{(2)}$

(iii) $[P_{CO(2)}]^2/[P_{CO_2(2)}] = K_{eq}^{(5)} = 1/K_{eq}^{(3)} = (K_{eq}^{(4)} \cdot k_f^{(2)})/k_b^{(2)}$

(iv) $[P_{CO(2)}]/[P_{CO_2(2)}]^2 \approx 1$ を考慮して、

$$\dot{n}_{\text{CO}} = Ak_f^{(2)}K_{eq}^{(4)}([P_{CO(2)}] - [P_{CO_2(2)}]) \dots (3)$$

定常状態では上記(I), (II), (III)各段階の炭素の移動速度は等しいから、

$$\dot{n}_{\text{CO}} = \dot{n}_{\text{diff}} = \dot{n}_{\text{CO}} = \dot{n}$$

したがって

$$\dot{N} = \frac{\dot{n}}{A} = \frac{[P_{CO(1)}] - [P_{CO_2(2)}]}{\frac{K_{eq}^{(3)}}{a_c k_f^{(1)} K_{eq}^{(1)}} + \frac{RTl}{D} + \frac{1}{k_f^{(2)} K_{eq}^{(4)}}}$$

そして

$$\left. \begin{aligned} [P_{CO_2(1)}] &= \frac{K_{eq}^{(3)}[P_{CO(1)}]^2}{a_c} \approx \frac{K_{eq}^{(3)}}{a_c} \\ [P_{CO_2(2)}] &= \frac{[P_{CO(2)}]^2}{K_{eq}^{(5)}} \approx \frac{1}{K_{eq}^{(5)}} = K_{eq}^{(3)} \end{aligned} \right\}$$

を代入して

$$\dot{N} = \frac{\frac{K_{eq}^{(3)}}{a_c} - K_{eq}^{(3)}}{\frac{K_{eq}^{(3)}}{a_c k_f^{(1)} K_{eq}^{(1)}} + \frac{RTl}{D} + \frac{1}{k_f^{(2)} K_{eq}^{(4)}}} \dots (4)$$

右辺の分子が反応の driving force であり、分母の第 1 項は溶鉄表面での反応抵抗、第 2 項は拡散抵抗、第 3 項はグラファイト表面での反応抵抗である。 $k_f^{(1)}K_{eq}^{(1)}$ およ

び $k_f^{(2)}K_{eq}^{(4)}$ は溶鉄表面およびグラファイト表面での反応のみかけの正方向の速度定数であり、本実験で求められるのは真の速度定数と吸着平衡定数との積になっているみかけの速度定数である。ここで(4)式の逆数をとると、

$$\frac{1}{\dot{N}} = \left[\frac{1}{k_f^{(1)}K_{eq}^{(1)}(1-a_c)} + \frac{a_c}{k_f^{(2)}K_{eq}^{(4)}K_{eq}^{(3)}(1-a_c)} \right] + \frac{a_c RTl}{K_{eq}^{(3)}D(1-a_c)} \dots (5)$$

大括弧でくくった項はガス層厚さ l に無関係な項であり、第 2 項は l の 1 次の項である。そして $K_{eq}^{(3)}$ は JANAF table³⁾ から計算でき、 a_c ¹²⁾, R , T はわかっており、 $k_f^{(2)}K_{eq}^{(4)}$ は $C(\text{gr}) + CO_2 \rightarrow 2CO$ 反応の速度定数の測定値の一つである Wicke⁴⁾ のデータから計算できるので、 $1/\dot{N}$ と l とでプロットして直線の勾配から CO-CO₂ 相互拡散定数が、直線の切片から溶鉄表面での反応のみかけの速度定数 $k_f^{(1)}K_{eq}^{(1)}$ が求まる。

4. 実験結果

実験結果をまとめて Table 2 に示す。

1550°C での溶鉄中の炭素濃度と実験時間との関係を Fig. 3 に示す。パラメータ l はガス層厚さである。試料を炉中心部に移動させるのに急熱による破損を防ぐ意味で 10 min 程度かかるので、この間に炭素は 0.04% 溶

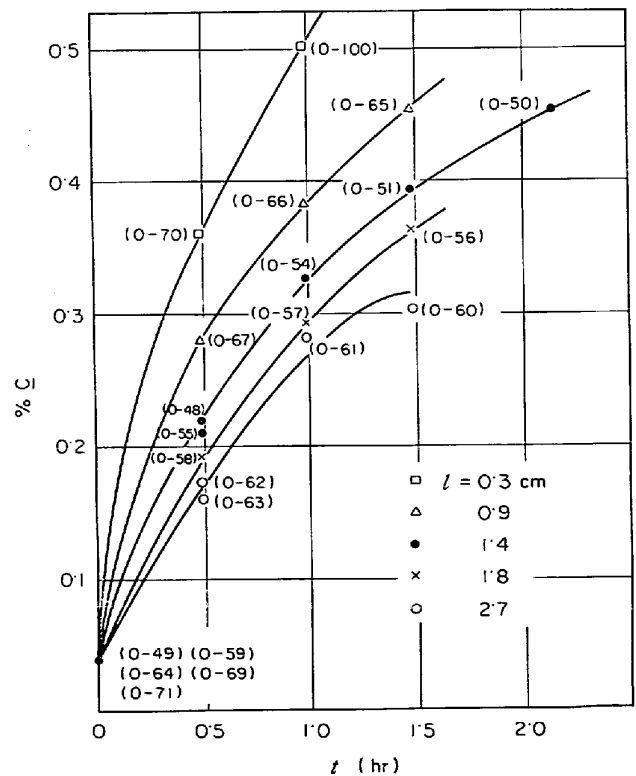


Fig. 3. Relation between %C and time at 1550°C.

鉄中に移動している。ガス層の厚さ l が小さくなると同一実験温度、同一実験時間では炭素のフラックスは大きくなっている。つぎに $l=0.9\text{cm}$ での溶鉄中の炭素濃度と実験温度との関係を Fig. 4 に示すが、同一実験時間、同一ガス層厚さでの炭素のフラックスは実験温度が高くなるほど逆に小さくなるというきわめて特徴的な結果が得られた。炭素のフラックスの算出は、正確には %C vs. t の曲線の接線の勾配から求まるが、Fig. 3 から明らかなように実験時間が 0.5 hr まではほぼ直線なのでこの間を直線で近似し、 $\%C=0.13(a_c=3.70 \times 10^{-3})^{12}$ の点での炭素のフラックスを全実験結果について求めた。

つぎに $1/\bar{N}$ と l とのプロットを Fig. 5 に示す。Fig. 5 のプロットより求めた D 、 $k_f^{(1)}/K_{eq}^{(1)}$ 、 $k_b^{(1)}/K_{eq}^{(2)}$ を計算に使用した $K_{eq}^{(3)}$ 、 $k_f^{(2)}/K_{eq}^{(4)}$ などの数値とあわせて Table 3 に示す。

$k_f^{(1)}/K_{eq}^{(1)}$ および $k_b^{(1)}/K_{eq}^{(2)}$ のアレニウス・プロットを Fig. 6, Fig. 7 に示す。Fig. 6, Fig. 7 の直線の勾配および切片から

$$k_f^{(1)}/K_{eq}^{(1)} = 2.76 \times 10^{-17} \exp\left(\frac{89.8 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_b^{(1)}/K_{eq}^{(2)} = 8.04 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{54.2 \times 10^3}{RT}\right)$$

気相中の相互拡散定数 D と T の関係は $D=AT^B$ (A , B は const.) の形の実験式で表わされるので、 $\log D = \log A + B \log T$ と変形し、 $\log D_{\text{CO-CO}_2}$ と $\log T$ のプロットである Fig. 8 の直線の切片と勾配から $D=1.85 \times 10^{-6} \times T^{1.98}$ を得た。

最後に計算で求めた $k_f^{(1)}/K_{eq}^{(1)}$ および $D_{\text{CO-CO}_2}$ から各実験温度での各段階の抵抗を計算し、その割合を求めて Fig. 9 に示す。実験温度が高くなるとグラファイト表面での反応抵抗の割合は小さくなり、逆に溶鉄表面での反応抵抗の割合は大きくなる。また、かなり小さなガ

Table 2. Experimental results (for pure iron specimen).

Heat number	Weight of specimen (g)	Temperature (°C)	Time (min)	Surface area (cm ²)	Length of gaseous space (cm)	Initial carbon content (%)	Final carbon content (%)	Absorption of carbon $\times 10^3$ (mol)	$\frac{1}{\bar{N}} \times 10^{-6}$ ($\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}{\text{mol}}$)
0-11	7.2537	1660	1440	2.24	1.37	0.08	0.83		
0-12	7.2554	1660	1080	2.24	1.37	0.08	0.79		
0-13	7.2519	1660	0	2.24	1.38	0.08	0.08		
0-14	7.2543	1660	540	2.24	1.37	0.08	0.62		
0-15	7.2547	1660	360	2.24	1.37	0.08	0.57		
0-16	7.2541	1660	100	2.24	1.35	0.08	0.39		
0-17	7.2529	1660	50	2.24	1.35	0.08	0.25	1.03	6.54
0-18	7.2458	1660	180	2.24	1.35	0.08	0.43		
0-19	7.2554	1660	140	2.24	1.35	0.08	0.42		
0-20	7.2569	1660	0	2.24	0.84	0.13	0.13		
0-21	7.2562	1660	60	2.24	0.84	0.13	0.28		
0-22	7.2549	1660	30	2.24	0.84	0.13	0.28	0.907	4.45
0-23	7.2557	1660	90	2.24	0.84	0.13	0.40		
0-25	7.2554	1660	90	2.32	1.78	0.09	0.28		
0-26	7.2583	1660	0	2.32	1.78	0.09	0.09		
0-27	7.2471	1660	60	2.32	1.78	0.09	0.26		
0-28	7.2570	1660	30	2.32	1.78	0.09	0.18	0.544	7.67
0-29	7.2528	1660	60	2.14	0.22	0.12	0.42		
0-30	7.2580	1660	30	2.14	0.22	0.12	0.31	1.15	3.35
0-36	6.2912	1660	0	2.14	0.29	0.12	0.12		
0-37	7.2468	1600	120	2.14	1.42	0.08	0.38		
0-38	7.2542	1600	90	2.14	1.42	0.08	0.35		
0-39	7.2411	1600	60	2.14	1.42	0.08	0.29		
0-41	7.2578	1600	0	2.14	1.42	0.08	0.08		
0-42	7.2547	1600	30	2.14	1.42	0.08	0.22	0.846	4.55
0-43	7.2535	1600	30	2.14	1.42	0.08	0.22	0.846	4.55
0-48	7.2564	1550	30	2.16	1.41	0.04	0.22	1.09	3.57
0-49	7.2219	1550	0	2.16	1.42	0.04	0.04		
0-50	7.2564	1550	120	2.16	1.40	0.04	0.45		
0-51	7.2120	1550	90	2.16	1.40	0.04	0.39		
0-54	7.2089	1550	60	2.16	1.41	0.04	0.32		
0-55	7.2623	1550	30	2.16	1.41	0.04	0.21	1.03	3.78
0-56	7.2440	1550	90	2.32	1.78	0.04	0.36		
0-57	7.2706	1550	60	2.32	1.79	0.04	0.29		
0-58	7.2570	1550	30	2.32	1.79	0.04	0.19	0.907	4.60
0-59	7.2146	1550	0	2.32	1.80	0.04	0.04		

Table 2. Continued.

Heat number	Weight of specimen (g)	Temperature (°C)	Time (min)	Surface area (cm ²)	Length of gaseous space (cm)	Initial carbon content (%)	Final carbon content (%)	Absorption of carbon × 10 ³ (mol)	$\frac{1}{N} \times 10^{-6}$ ($\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}{\text{mol}}$)
0-60	7.2604	1550	90	2.35	2.70	0.04	0.30		
0-61	7.2246	1550	60	2.35	2.71	0.04	0.28		
0-62	7.2006	1550	30	2.35	2.71	0.04	0.17	0.780	5.42
0-63	7.2614	1550	30	2.35	2.71	0.04	0.16	0.726	5.83
0-64	7.2496	1550	0	2.35	2.71	0.04	0.04		
0-65	7.2651	1550	90	2.22	0.86	0.04	0.45		
0-66	7.2590	1550	60	2.22	0.86	0.04	0.38		
0-67	7.2548	1550	30	2.22	0.87	0.04	0.28	1.57	2.54
0-69	7.2665	1550	0	2.22	0.87	0.04	0.04		
0-70	7.2654	1550	30	2.01	0.32	0.04	0.35	1.88	1.93
0-71	7.2511	1550	0	2.01	0.34	0.04	0.04		
0-73	7.2289	1600	30	2.01	1.37	0.04	0.17	0.783	4.62
0-74	7.2652	1600	0	2.01	1.36	0.04	0.04		
0-75	7.2639	1600	30	2.38	2.67	0.04	0.14	0.605	7.08
0-76	7.2563	1600	0	2.38	2.67	0.04	0.04		
0-78	7.2304	1600	30	2.16	0.32	0.04	0.34	1.81	2.15
0-80	7.2602	1600	0	2.19	0.35	0.04	0.04		
0-81	7.2505	1600	0	2.32	1.82	0.04	0.04		
0-83	7.2674	1600	60	2.38	2.67	0.04	0.17		
0-84	7.2124	1600	60	2.01	1.37	0.04	0.21		
0-85	7.2550	1600	60	2.19	0.35	0.04	0.43		
0-86	7.2581	1600	0	2.11	0.90	0.04	0.04		
0-87	7.2428	1600	30	2.11	0.90	0.04	0.20	0.966	3.93
0-89	7.2687	1600	60	2.06	0.90	0.04	0.29		
0-90	7.2543	1600	60	2.35	1.80	0.04	0.20		
0-94	7.2401	1600	30	2.06	0.90	0.04	0.21	1.03	3.62
0-95	7.2575	1600	30	2.35	1.80	0.04	0.17	0.786	5.38
0-96	7.2298	1660	30	2.09	0.42	0.08	0.22	0.843	4.46
0-97	7.2067	1660	30	2.01	0.24	0.08	0.25	1.02	3.54
0-99	7.2666	1660	0	2.09	0.43	0.08	0.08		
0-100	7.2551	1550	60	2.01	0.32	0.04	0.50		

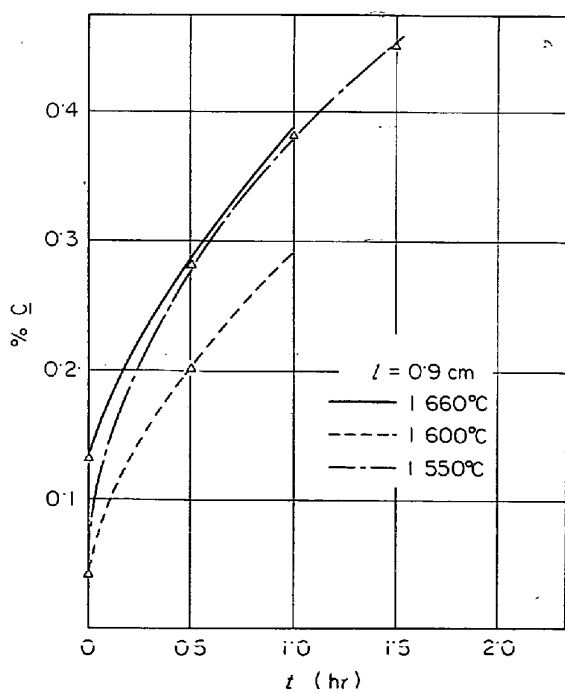
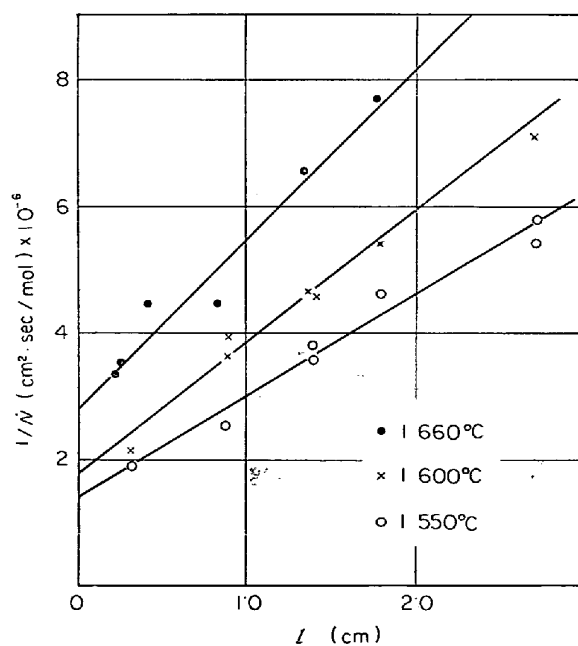
Fig. 4. Relation between %C and time ($l=0.9\text{cm}$).Fig. 5. Relation between $1/N$ and l .

Table 3. The values of $k_f^{(1)}K_{eq}^{(1)}$, $k_b^{(1)}/K_{eq}^{(2)}$ and D_{CO-CO_2} obtained in Fig. 5.

Temp. (°C)	$K_{eq}^{(1)} \times 10^5$	$k_f^{(2)}K_{eq}^{(1)} \times 10^5$ (g·mol/cm ² ·sec)	Intercepts $\times 10^{-6}$ (cm ² ·sec/g·mol)	$k_f^{(1)}K_{eq}^{(1)} \times 10^6$ (g·mol/cm ² ·sec)	$\frac{k_b^{(1)}}{K_{eq}^{(2)}} \times 10^2$ (g·mol/cm ² ·sec)	Slope $\times 10^{-6}$ (cm ² ·sec/g·mol)	D_{CO-CO_2} (cm ² /sec)
1550	6.33	7.47	1.398	1.63	2.58	1.594	5.49
1600	4.99	14.0	1.768	0.808	1.62	2.012	5.67
1660	3.62	28.4	2.873	0.398	1.10	2.634	6.16

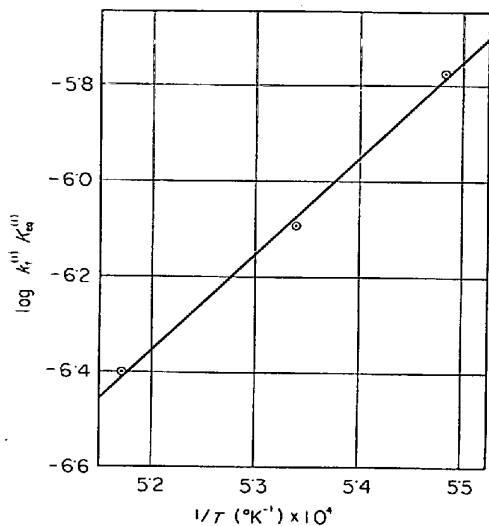


Fig. 6. Relation between $\log k_f^{(1)}K_{eq}^{(1)}$ and $1/T$.

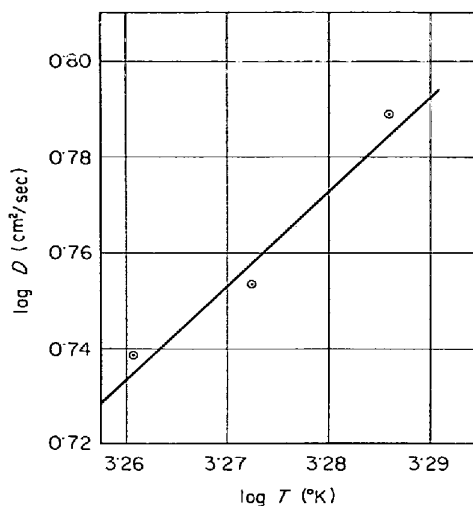


Fig. 8. Relation between $\log D$ and $\log T$.

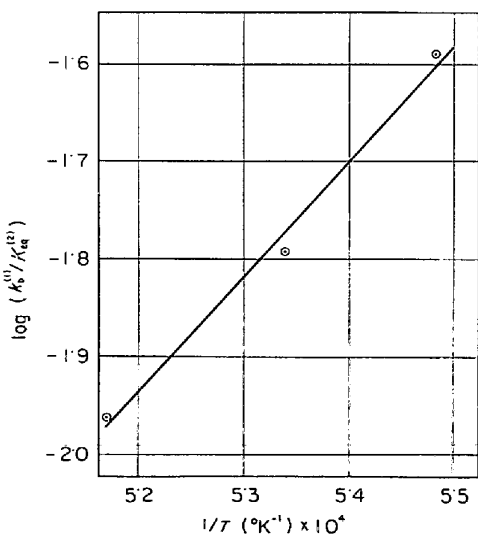


Fig. 7. Relation between $\log (k_b^{(1)}/K_{eq}^{(2)})$ and $1/T$.

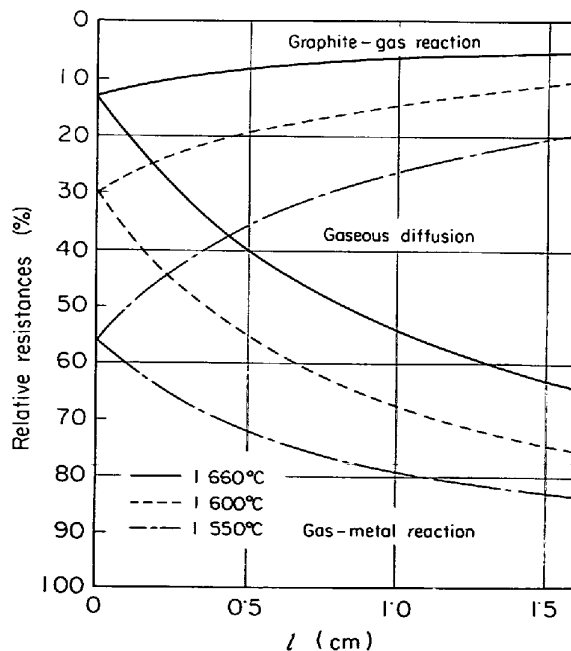


Fig. 9. Relative resistances of three steps at various temperatures.

ス層厚さでもガス層内の拡散抵抗が無視できないことがわかる。

5. 考 察

5.1 拡散定数の温度依存性

本実験から得た CO-CO₂ 相互拡散定数 D は $D =$

$5.8 \times 10^{-8} \times T^{1.98}$ であり、高温での一般のガスの実測値は $D = D_0 T^{1.75}$ と表わされる⁶⁾ので、冪数の値はかなりよく一致している。値そのものは直接比較できるデー

Table 4. Comparison between the estimated and observed values of the diffusion constant for CO-CO₂ gas.

Temp. (°C)	Estimated (cm ² /sec)	Observed (cm ² /sec)	Ratio
1 550	3.37	5.49	1.63
1 600	3.52	5.67	1.61
1 660	3.71	6.16	1.66

タがみあたらないので、Chapmann-Enskog⁵⁾ の式からの計算値と本実験値とを Table 4 で比較すれば実測値は計算値より 1.6 倍ほど大きい。

これについては対流の影響を無次元式を利用して計算したところ、熱対流では $l=2.67$ cm で 2.8°C , $l=0.32$ cm で 1630°C という考えられないような温度勾配がない限り、計算値と本研究による実測値の違いを説明できず、また下部の溶鉄側のほうが上部の黒鉛部分よりも CO₂ 分圧が高く、より重いために濃度差による対流はありえない一方、計算値そのものは十分信頼できるものと考えられることから、モデルの立て方が荒いために正確な拡散定数が求められていないおそれもある。

5.2 溶鉄表面反応のみかけの正方向速度定数 $k_f^{(1)}$ $K_{eq}^{(1)}$ の活性化エネルギーについて

樋谷ら⁷⁾は CO ふきつけ法による吸炭実験で溶鉄表面反応のみかけの正方向速度定数の活性化エネルギーを -19 kcal/mol と測定しており、本実験で求めた -87.8 kcal/mol とはかなり異なるが、後者の値も十分ありうる値であることをつぎに示したい。 $k_f^{(1)}$ は $\text{CO} + (\text{CO}) \rightleftharpoons \text{C} + (\text{CO}_2) \cdots \textcircled{2}$ 反応の正方向速度定数であり $K_{eq}^{(1)}$ は $\text{CO} \rightleftharpoons (\text{CO}) \cdots \textcircled{1}$ の平衡定数であるから、みかけの速度定数 $k_f^{(1)} K_{eq}^{(1)}$ の活性化エネルギーは

$$E_{ob} k_f^{(1)} K_{eq}^{(1)} = E_{k_f^{(1)}} - E_{CO}$$

ここで

E_{ob} 実測されたみかけの速度定数 $k_f^{(1)} K_{eq}^{(1)}$ の活性化エネルギー (= 87.8 kcal/mol)

$E_{k_f^{(1)}}$ ②反応の正方向速度定数の活性化エネルギー

E_{CO} ①反応の吸着熱

E_{CO} の評価はつぎのように行なつた。すなわち、原子の結合は共有結合とし吸着によつて Fe-Fe 結合および C-O 結合が切れないとすると $E_{CO} = E(\text{Fe-C}) + E(\text{Fe-O})$ とかける。ここで E は結合エネルギーを示し、 $E(\text{Fe-C})$, $E(\text{Fe-O})$ を PAULING⁹⁾ の与えたデータによつて求めると、 $E(\text{Fe-C}) = 62.6$ kcal/mol, $E(\text{Fe-O}) = 93.0$ kcal/mol, したがつて $E_{CO} = 155.6$ kcal/mol が得られる。ここで、

$E(\text{Fe-C})$ および $E(\text{Fe-O})$ の計算に必要な $E(\text{Fe-Fe})$ のデータはないので、気化熱 (83.7 kcal/mol)⁹⁾ を用い、 $E(\text{Fe-Fe}) = (83.7 \times 2) / 9.5 = 19.7$ kcal/mol とした。ここで、 9.5 は溶鉄の配位数で早稲田ら¹⁰⁾の測定による。したがつて、

$$\begin{aligned} E_{k_f^{(1)}} &= E_{ob} + E_{CO} \\ &= -87.8 + 155.6 \\ &= 67.8 \text{ (kcal/mol)} \end{aligned}$$

この値が吸着 CO ガスの C-O 結合エネルギーに当たるわけで、これが妥当なものかどうかは結論し難いが、PAULING によれば C-O の単結合の結合エネルギーは 84.0 kcal/mol なので、この値との比較が問題にならう。同様にみかけの逆方向速度定数についても CO₂ の吸着が前記同様に、Fe-Fe および C-O 結合は切断されないモデルによつておけるとすると

$$E_{CO_2} = E(\text{Fe-C}) + E(\text{Fe-O}) = 155.6 \text{ kcal/mol}$$

を得る。したがつて

$$E_{k_b^{(1)}} = E_{ob} + E_{CO_2} = -53.1 + 155.6 = 102.5 \text{ (kcal/mol)}$$

以上をまとめると Fig. 10 に示すような図が得られる。

この図からみかけの速度定数の活性化エネルギーが負の値を示すことが定性的に説明できるが、結合エネルギー

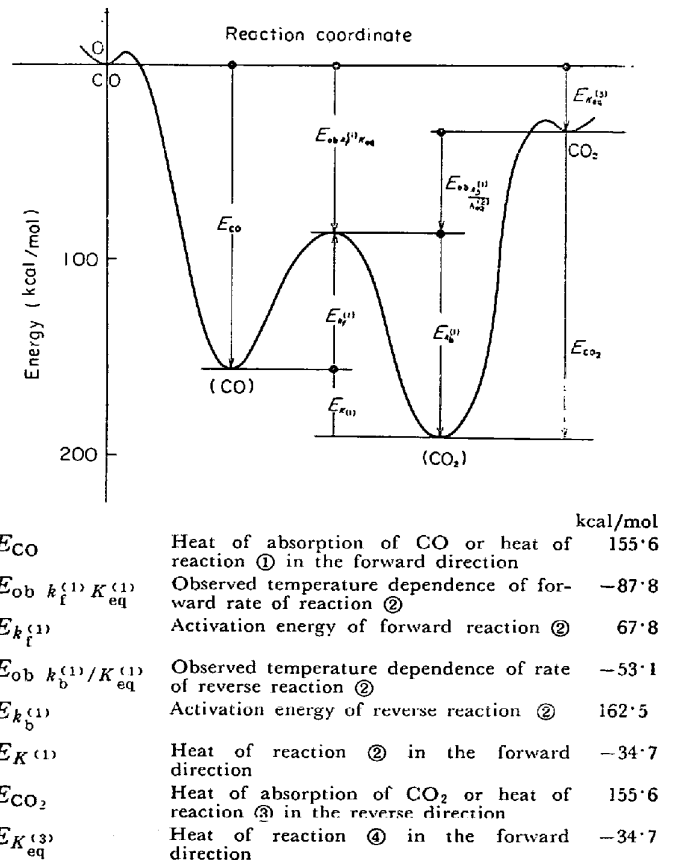


Fig. 10. Relation between energy and reaction coordinate.

一の値が非常にあいまいなので、なお検討の余地があると考えられる。

5.3 溶鉄中の酸素の影響について

酸素の影響は大きく分けると2つある。すなわち、一つは $C + O \rightleftharpoons CO$ 反応に関するものであり、他の一つは酸素が表面活性剤であるために溶鉄表面反応におけるCOの吸着率 $\theta_{CO}^{(1)}$ に及ぼす影響である。このための実験として $T=1550^\circ C$, $l=1.8\text{ cm}$ の場合について実験後の試料の酸素濃度を Table 5 および Fig. 11 に示す。

この図の推移を説明する考え方としては、実験開始以前におこるわずかな吸炭によつて実験開始時刻にはすでに $C + O \rightleftharpoons CO$ の反応平衡が成立し、 $t=0$ 以後は炭素は $2CO \rightarrow CO_2 + C$ によつて溶鉄中に移行し、その瞬間の炭素濃度と平衡するように酸素濃度が決まってくる。

すなわち、 O は C の増加に従い $C + O \rightleftharpoons CO$ の平衡を保つべく $CO + O \rightarrow CO_2$ の反応によつてその濃度を減じていくが、 O の減少量は C の増加と比べて無視できることが実験的にわかつたので、 $CO + O \rightarrow CO_2$ よりも圧倒的に $2CO \rightarrow C + CO_2$ が進んでいると考えてよい。

つぎに酸素の表面活性作用について検討してみる。 O の吸着率を θ_0 とすると、 $CO \rightleftharpoons (CO)$ の平衡定数は

$$K_{\text{eq}}^{(1)} = \frac{\theta_{CO}^{(1)}}{[P_{CO_{(1)}}] (1 - \theta_{CO}^{(1)} - \theta_{CO_2}^{(1)} - \theta_0)}$$

Table 5. Change of carbon and oxygen contents with time.

Number of specimen	Experimental time (min)	% C	O (ppm)	Oxygen* equilibrated with carbon in iron (ppm)
Vacuum melted		0.001	143	
0-59	0	0.04	172	
0-58	30	0.19	117	127
0-57	60	0.29	114	85
0-56	90	0.36	63	70

* These were calculated by the reference 10).

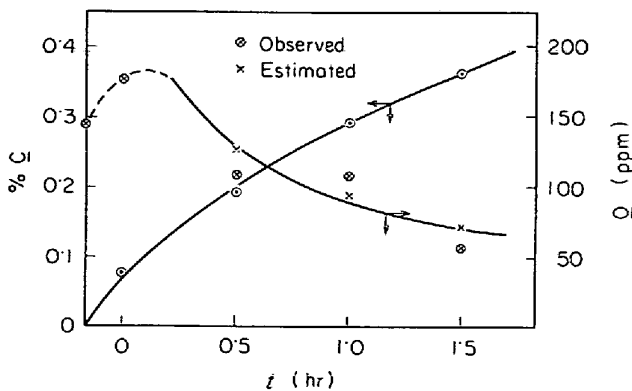


Fig. 11. Changes of carbon and oxygen contents with time.

ここで、 $[P_{CO_{(1)}}]$ が吸着率によつて変化しないと仮定すると $\frac{\theta_{CO}^{(1)}}{1 - \theta_{CO}^{(1)} - \theta_{CO_2}^{(1)} - \theta_0} = k(\text{const.})$ とかける。

今、 $\theta_{CO_2}^{(1)} = \text{const.}$ とすると O による $\theta_{CO}^{(1)}$ の変化は

$$\frac{d\theta_{CO}^{(1)}}{d(\theta_0)} = -\frac{k}{1+k}$$

したがつて、CO が弱吸着していると ($k \ll 1$)、溶鉄中に酸素を含んでいても、 $\theta_{CO}^{(1)}$ の変化はあまりなく、したがつて測定されるフラックスには酸素の影響が現われないことになるが、酸素レベルを変えた実験を行なつていないので、この点については結論できない。

5.4 溶鉄中の炭素の拡散について

溶鉄中の炭素は非定常状態なので、定常状態の速度式が使えず、したがつて導出した速度式は溶鉄中の炭素の拡散律速の場合には使えない。つぎに、溶鉄中の炭素の拡散を無視したのが妥当であるか検討してみる。

今、溶鉄中の炭素の拡散が律速であり、他の抵抗はないと考えると、溶鉄表面での炭素濃度は飽和炭素濃度である。表面濃度が C_1 で時刻 $t=0$ で濃度 C_0 で均一分布しているときの炭素濃度は CRANK¹¹⁾ によると

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{l}$$

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=l} = \frac{4(C_1 - C_0)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}} \cdot \frac{(2n+1)\pi}{2l} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2} \right)$$

実験条件の一例として Table 2 の 0-67 を採用すると、 $C_1 = 3 \cdot 10 \times 10^{-2} \text{ (mol/cm}^3)$ ¹²⁾, $C_0 = 0 \cdot 024 \times 10^{-2} \text{ (mol/cm}^3)$, $D = 7 \cdot 8 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ ¹²⁾, $l = 0 \cdot 47 \text{ (cm)}$, $t = 1 \cdot 8 \times 10^3 \text{ (sec)}$ を代入して

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=l} = -2 \cdot 75 \times 10^{-2} \text{ (mol/cm}^4)$$

$$\dot{N} = -D \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=l} = 2 \cdot 15 \times 10^{-6} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)}$$

一方、実測値は

$$\dot{N} = 3 \cdot 94 \times 10^{-7} \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{sec)}$$

で、計算値の1/5.5になり、これから本実験では炭素の拡散律速とはいえないにしても、ある程度炭素の拡散も寄与している。ただし、 D の値がまだ十分正確とはいえず8倍程度の値も報告されているので、その寄与する割合はさらに小さい可能性もある。

6. 結 論

(1) 溶鉄への吸炭を混合律速モデルで解析し、実験

結果を説明した。速度式は

$$\dot{N} = \frac{\frac{K_{\text{eq}}^{(3)}}{a_c} - K_{\text{eq}}^{(3)}}{\frac{K_{\text{eq}}^{(3)}}{a_c k_f^{(1)} K_{\text{eq}}^{(1)}} + \frac{RTl}{D} + \frac{1}{k_f^{(2)} K_{\text{eq}}^{(4)}}}}$$

である。

(2) 溶鉄表面での反応のみかけの正逆方向の速度定数および CO-CO₂ 相互拡散定数はつぎのように求められた。

$$k_f^{(1)} K_{\text{eq}}^{(1)} = 2.76 \times 10^{-17} \exp\left(\frac{89.8 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\frac{k_b^{(1)}}{K_{\text{eq}}^{(2)}} = 8.04 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{54.2 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$D = 1.85 \times 10^{-6} \times T^{1.98}$$

(3) 溶鉄の吸炭速度は実験温度範囲では温度が上昇すると逆に低下する。

(4) 溶鉄の吸炭の律速段階は単純に限定できず、かなり小さなガス層厚さでもガス拡散抵抗が無視できないことが判明した。

最後に、本研究の一部は文部省科学研究費によることを付記する。また、研究遂行中、有益なご意見をいただいた東北大学選鉱製錬研究所大谷教授、徳田助教授、川崎製鉄榎谷暢男氏にお礼申し上げたい。

記号

\dot{n}_0 [g-mol/sec] : 溶鉄表面での炭素の移動速度
 \dot{n}_{diff} [g-mol/sec] : ガス相での炭素の移動速度
 \dot{n}_0 [g-mol/sec] : グラファイト表面での炭素の移動速度
 \dot{n} [g-mol/sec] : 定常状態での各段階の炭素の移動速度
 N_{CO} [g-mol/cm²·sec] : ガス相での CO のフラックス
 N_{CO_2} [g-mol/cm²·sec] : ガス相での CO₂ のフラックス
 \dot{N} [g-mol/cm²·sec] : 定常状態での各段階の炭素のフラックス

A [cm²] : 反応界面積

(CO), (CO₂) : () は吸着していることを示す

$K_{\text{eq}}^{(1)}$: 溶鉄表面での CO ⇌ (CO) 反応の平衡定数

$K_{\text{eq}}^{(2)}$: 溶鉄表面での (CO₂) ⇌ CO₂ 反応の平衡定数

$$K_{\text{eq}}^{(3)} = \frac{k_f^{(1)} K_{\text{eq}}^{(1)}}{k_b^{(1)}} : \text{溶鉄表面での overall の } 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2 \text{ の反応の平衡定数 (} a_c \text{ はグラ}$$

ファイト基準でとる。

$K_{\text{eq}}^{(4)}$: グラファイト表面での C + CO₂ ⇌ CO + (CO) 反応の平衡定数

$$K_{\text{eq}}^{(5)} = \frac{k_f^{(2)} K_{\text{eq}}^{(4)}}{k_b^{(2)}} = \frac{1}{K_{\text{eq}}^{(3)}} : \text{グラファイト表面での}$$

overall の C + CO₂ ⇌ 2CO の反応の平衡定数

$k_f^{(1)}$ [g-mol/cm²·sec] : 溶鉄表面での CO + (CO) ⇌ C + (CO₂) 反応の正方向速度定数

$k_b^{(1)}$ [g-mol/cm²·sec] : 溶鉄表面での CO + (CO) ⇌ C + (CO₂) 反応の負方向速度定数

$k_f^{(2)}$ [g-mol/cm²·sec] : グラファイト表面での (CO) ⇌ CO 反応の正方向速度定数

$k_b^{(2)}$ [g-mol/cm²·sec] : グラファイト表面での (CO) ⇌ CO 反応の負方向速度定数

$\theta_{\text{CO}}^{(1)}$: 溶鉄表面での CO の吸着率

$\theta_{\text{CO}_2}^{(1)}$: 溶鉄表面での CO₂ の吸着率

$\theta_{\text{O}}^{(2)}$: グラファイト表面での O の吸着率

a_c : 溶鉄中のグラファイト基準の炭素の活量

l [cm] : ガス層の厚さ

z [cm] : Fig. 2 において矢印方向にとつた距離

$[P_{\text{CO}(1)}]$ [atm] : 溶鉄表面における CO 分圧

$[P_{\text{CO}}^{\text{eq}}]$ [atm] : 溶鉄中の炭素の活量と平衡する CO 分圧 (ただし全圧 = 1 気圧)

$[P_{\text{CO}_2(1)}]$ [atm] : 溶鉄表面における CO₂ 分圧

$[P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}]$ [atm] : 溶鉄中の炭素の活量と平衡する CO₂ 分圧 (ただし全圧 = 1 気圧)

$[P_{\text{CO}(2)}]$ [atm] : グラファイト表面における CO 分圧
 $[P_{\text{CO}(2)}^{\text{eq}}]$ [atm] : その温度でグラファイトと平衡する CO 分圧 (ただし全圧 = 1 気圧)

$[P_{\text{CO}_2(2)}]$ [atm] : グラファイト表面における CO₂ 分圧
 $[P_{\text{CO}_2(2)}^{\text{eq}}]$ [atm] : その温度でグラファイトと平衡する CO₂ 分圧 (ただし全圧 = 1 気圧)

$[\text{CO}_2]$ [g-mol/cm³] : ガス相中の CO₂ 濃度

P [atm] : 全圧 (= 1 気圧)

D [cm²/sec] : CO-CO₂ 相互拡散定数

R [cm³·atm/g-mol °K] : 82.1 ガス定数

T [°K] : 絶対温度

文 献

- 1) 縫部・佐野・松下: 鉄と鋼, 55 (1969) 12, p. 965
- 2) P. L. WALKER, Jr., F. RUSINKO, Jr., and L. G. AUSTIN: Advance in Catalysis and Related Subjects Edited by D. ELEY, 11 (1959), p. 133, [Academic Press]
- 3) JANAF Thermochemical Tables distributed by Clearinghouse
- 4) P. L. WALKER, Jr., F. RUSINKO, Jr., and L. G. AUSTIN: Advance in Catalysis and Related Subjects Edited by D. ELEY, 11 (1959), p. 163, [Academic Press]
- 5) R. B. BIND, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), [John Wiley and Sons.]

-
- 6) *D. FRANK-KAMENETSKII*: Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics (1969), [Plenum Press]
 - 7) 樋谷・徳田・大谷: 学振 54 委資料 1167, 1186
 - 8) *L. PAULING*: The Nature of Chemical Bond (1960), [Cornell Univ. Press]
 - 9) *O. クバシエウスキー*, *E. LL. エヴァンス*, *C. B. アルコック*: 金属熱化学 (1968), [産業図書]
 - 10) 学振 19 委編: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), [日刊工業新聞社]
 - 11) *J. CRANK*: The Mathematics of Diffusion (1956), [Clarendon Press]
 - 12) *J. F. ELLIOTT*, *M. GLEISER*, and *V. RAMAKRISHNA*: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II (1963), [Addison-Wesley Pub. Reading, Mass.]
-