

1. 緒言 : 溶鉄の酸化速度に関する研究は 数多く報告されているが<sup>1)</sup> その大部分は levitation 法による低い酸素分圧下での測定であって 純酸素-溶鉄間の反応については まだ不明な点が多い。ここでは 純酸素による溶鉄の酸化速度を測定し その律速機構について検討を行なった。

2. 実験方法 : 反応管として改良 Siverts法を用い、既知容積内の酸素ガスを真空に排気した反応管に導入し、溶鉄と反応する際の反応系の酸素圧の連続的変化を測定する Volume - Constant方法で実験を行なった。ろつばは内径 16~25mm の MgO のろつばを用い、電解鉄試料 50g を高周波によって溶解し、1550°C ~ 1650°C の温度で測定を行なった。

3. 実験結果 : 反応系に酸素ガスを導入すると 溶鉄の表面には直ちに酸化膜が形成されるので 律速段階については、gas - oxide - metal の三相共存における不均一反応として取扱うべきである。この段階で溶鉄の酸素吸収速度は 酸素圧の平方根に比例し 図1に示すように gas/oxide 界面の oxide 側境界層における物質移動律速を表わす ①式とよく一致している。

$$2 \cdot (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^0}) = K_m \cdot A \cdot R \cdot T / V \cdot t \quad \text{--- ①}$$

ここで、 $P_{O_2}^0$ 、 $P_{O_2}$  :  $t=0$ ,  $t=t$  における酸素圧 (atm),  
 $K_m$  : 見掛け上の速度定数 (mol/cm<sup>2</sup>·atm<sup>1/2</sup>·sec),  $A$  : 反応界面積 (cm<sup>2</sup>),  
 $R$  : 気体定数 (8.314 J/mol·K),  $T$  : 反応系のガス温度 (°K),  $V$  : 反応系の容積 (cm<sup>3</sup>-STP),  $t$  : 反応時間 (sec).

T-Emi<sup>2)</sup> は本研究と同様の研究を行ない、測定値を Ehrlich の吸着平衡式によって解析し界面反応律速を提案している。しかし、Mo あるいは Pt シールド板を用い、攪拌の影響を調べた結果 図2に示すようにシールド板を用いた場合にはいずれも反応速度は低下している。これは物質移動が律速段階であることを示すものと考えられる。図3は溶鉄中の酸素と反応速度との関係を示すもので、溶鉄中の酸素量は酸化速度に影響しないことから oxide/metal 界面の界面反応あるいは溶鉄中の拡散によつては律速されないと考えられる。なお、反応の見掛け上の活性化エネルギーとして約 5 kcal/mol が得られ、物質移動律速の場合 活性化エネルギーは比較的低いという従来の研究報告とよく一致する。

4. 結言 : 以上の研究より、純酸素による溶鉄の酸化速度は gas/oxide 界面の oxide 側境界層における物質移動によつて律速されると思料される。

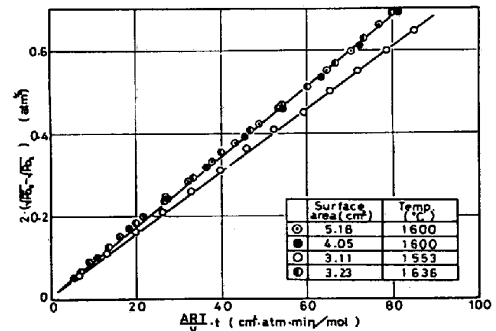


図1. 物質移動律速モデルによる解釈結果

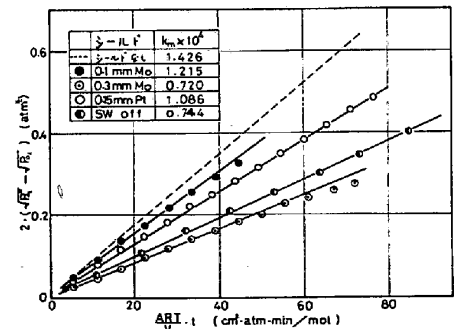


図2. 酸化速度に及ぼす種々の強弱の影響。1600°C

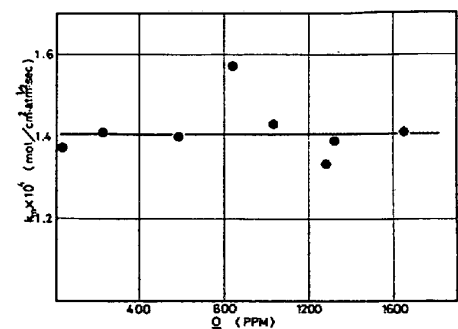


図3. 酸化速度と溶鉄中の酸素含量との関係。1600°C

文献 1) P. A. Distinij : Can. Met. Quart. 9 (1970) P419  
 2) T-Emij : Met. Trans. 9 (1974) P1959  
 3) Per Kofstad : High-Temp. Oxid. Metals. p244, Wiley, N. Y.